



INSTITUTO  
SUPERIOR  
TÉCNICO

UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA  
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

## **Remoção de Compostos de Azoto em Efluente de Suinicultura por Recurso à Fitorremediação**

Maria Adelaide Araújo Almeida

**Orientador:** Doutora Susete Maria Martins Dias

**Co-Orientador:** Doutora Rosa Maria Cabral Salgado da Cunha Fernandes

**Tese aprovada em provas públicas para a obtenção do Grau de Doutor em  
Engenharia do Ambiente**

**Qualificação atribuída pelo Júri:** Aprovado com Muito Bom

### **Júri**

**Presidente:** Presidente do Conselho Científico do IST

**Vogais:** Doutor Júlio Maggioly Novais

Doutor José Manuel de Saldanha Gonçalves Matos

Doutora Maria Helena Ferreira Marecos do Monte

Doutora Rosa Maria Cabral Salgado da Cunha Fernandes

Doutora Paula Maria Lima e Castro

Doutora Susete Maria Martins Dias

**2012**





INSTITUTO  
SUPERIOR  
TÉCNICO

# UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

## Remoção de Compostos de Azoto em Efluente de Suinicultura por Recurso à Fitoremediação

Maria Adelaide Araújo Almeida

**Orientador:** Doutora Susete Maria Martins Dias

**Co-Orientador:** Rosa Maria Cabral Salgado da Cunha Fernandes

**Tese aprovada em provas públicas para a obtenção do Grau de Doutor em**  
Engenharia do Ambiente

**Qualificação atribuída pelo Júri:** Aprovado com Muito Bom

### **Júri**

**Presidente:** Presidente do Conselho Científico do IST

**Vogais:** Doutor Júlio Maggioly Novais, Professor Catedrático Aposentado do Instituto Superior Técnico, da Universidade Técnica de Lisboa;  
Doutor José Manuel de Saldanha Gonçalves Matos, Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico, da Universidade Técnica de Lisboa;  
Doutora Maria Helena Ferreira Marecos do Monte, Professora Coordenadora (com Agregação) do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa;  
Doutora Rosa Maria Cabral Salgado da Cunha Fernandes, Professora Coordenadora do Instituto Politécnico de Beja;  
Doutora Paula Maria Lima e Castro, Professora Auxiliar da Escola Superior de Biotecnologia, da Universidade Católica Portuguesa;  
Doutora Susete Maria Martins Dias, Professora Auxiliar do Instituto Superior Técnico, da Universidade Técnica de Lisboa;





---

## Resumo

---

A remoção de compostos azotados de efluente de suinicultura (pré-tratado em sistema de lagunagem) numa zona húmida artificial em escoamento vertical, plantada com *Vetiveria zizanioides* em argila expandida (Leca® NR10/20), e em diversas condições de alagamento (TI), foi estudada para concentrações iniciais de azoto amoniacal até 500mgL<sup>-1</sup>(36mM). A amónia a 36mM associada a um tempo de retenção hidráulico, TRH, superior a 33h (TI=60%) é tóxica para a *Vetiveria zizanioides* pelo que o TRH é crítico neste sistema. À taxa de nitrificação óptima 7±2 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> correspondeu uma eficiência de remoção de 13±5 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> ([N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]=120 mgL<sup>-1</sup>;TRH=0,75h). Em ensaios em paralelo com efluente sintético obteve-se uma taxa de nitrificação média de 5±2 gm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>e uma eficiência de remoção de 10±3 gN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>([N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]=35mgL<sup>-1</sup>; TRH=0,75h) despistando efeitos tóxicos. A remoção de amónia segue uma cinética de Haldane/Andrews com inibição para [N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]>18mM. A desnitrificação ocorreu com eficiências até 99%, em condições aeróbias (3 ≤OD≤ 9mgO<sub>2</sub>L<sup>-1</sup>) para [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]≤500 mgL<sup>-1</sup>, 5 ≤TRH≤ 20h. A desnitrificação não segue o padrão de consumo de carbono por via microbiana para as C/N testadas (0,3 ≤C/N≤ 1,4). A *Vetiveria zizanioides* permite uma reutilização eficiente de nutrientes com uma produtividade de 300 e 250 t ha<sup>-1</sup>ano<sup>-1</sup> de biomassa seca para folhas e rizosfera, respectivamente.

**Palavras-chave:** Biomassa, desnitrificação, efluente de suinicultura, nitrificação, *Vetiveria zizanioides*, zona húmida artificial de fluxo vertical.







---

## Abstract

---

The removal of nitrogen compounds from swine wastewater, pre-treated in a pound system, was studied in a vertical flow constructed wetland, planted with *Vetiveria zizanioides* in lightweight expanded clay aggregates (Leca® NR10/20). Different conditions of flooding level (FL) for initial ammonium nitrogen concentrations up to 500mgL<sup>-1</sup> (36mM) were used. The ammonia at 36mM associated with a hydraulic retention time, HRT, higher than 33h (FL=60%) is toxic to the *Vetiveria zizanioides*, therefore HRT is critical to this system. At the optimal nitrification rate of 7±2 g NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> a removal efficiency of 13±5 g NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> ([NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N]=120 mgL<sup>-1</sup>; HRT=0.75h) was achieved. In trials run in parallel with synthetic wastewater, a nitrification rate of 5±2 gm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> and a removal efficiency of 10±3g NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> ([NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N]=135mgL<sup>-1</sup>; HRT =0.75h) were obtained, confirming no toxic effects. The removal of ammonia follows a Haldane/Andrews kinetic with inhibition at [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N]>18mM. Denitrification occurred with efficiencies up to 99% under aerobic conditions (3 ≤DO ≤9 mgO<sub>2</sub>L<sup>-1</sup>) for [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] ≤500 mgL<sup>-1</sup> and 5≤ HRT ≤20h. Denitrification does not follow the classical carbon consumption pattern by microbial route at the C/N tested (0.3 ≤C/N≤ 1.4). The *Vetiveria zizanioides* allows an efficient reuse of nutrients with a biomass productivity of 300 and 250 t ha<sup>-1</sup>y<sup>-1</sup> of dry weight for aerial part and rhizosphere, respectively.

**Keywords:** Biomass, denitrification, nitrification, swine wastewater, *Vetiveria zizanioides*, vertical flow constructed wetland.









---

## Agradecimentos

---

*A realização deste trabalho não teria sido possível sem a ajuda de numerosas pessoas e entidades às quais gostaria de agradecer.*

*À Professora Doutora Susete Martins-Dias, na qualidade de orientadora deste trabalho, pelo seu saber científico que soube transmitir, pelos seus conselhos oportunos, pelo seu enorme empenho demonstrado desde a primeira hora, e pela grande amizade que sempre me dedicou, tornando possível que os objectivos deste estudo fossem alcançados;*

*À Professora Doutora Rosa Maria Cabral da Cunha Fernandes pela disponibilização das instalações laboratoriais;*

*À Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja pelas condições disponibilizadas para a realização da parte experimental deste trabalho;*

*À Empresa de Suinicultura “Suigranja” pelas facilidades concedidas no acesso à exploração, para a recolha do efluente necessário para a persecução deste trabalho;*

*À Saint-Gobain por ter cedido o material de enchimento utilizado nos leitos (Leca® NR 10/20);*

*Este trabalho contou com o apoio da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, nos dois últimos anos, através do Programa de apoio à formação avançada de docentes do Ensino Superior Politécnico SFRH/PROTEC/49688/2009;*

*A todo o pessoal do laboratório do ENVERG do IBB que sempre me apoiou e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;*

*A todo o pessoal, docente e não docente, da Área Departamental de Ciências do Ambiente da ESAB, que com a sua amizade, companheirismo e apoio me permitiram, em momentos vários, ultrapassar os obstáculos que foram surgindo à concretização deste trabalho;*

*À Anabela Durão pela sua amizade e preciosa ajuda na montagem da instalação piloto e partilha de conhecimentos, imprescindíveis na realização deste trabalho;*

*À Maria José Imaginário por toda a ajuda que sempre me deu na manutenção da instalação piloto;*

*À Maria Ivone pela ajuda na manutenção da instalação piloto, na recolha e caracterização de amostras e também pela sua grande amizade durante todos estes anos;*

*À Vera Ramalho por todo o trabalho efectuado na manutenção da instalação piloto, na recolha e caracterização de amostras;*

*Às minhas amigas, Ana, Fátima e Teresa pela imensa paciência com que me ouviram e apoiaram nas muitas horas de desalento;*

*Aos meus pais e irmã, pelo incentivo e compreensão que sempre manifestaram em particular nos grandes períodos de ausência;*

*Ao Carlos, meu marido, por todo o seu amor, companheirismo e compreensão, mas também por toda a sua ajuda a nível pessoal e profissional, sem a qual, a realização deste trabalho nunca seria possível;*

*Ao Nuno, meu querido filho, pelo tempo que lhe roubei mas, durante o qual, estive sempre no meu coração e me deu força suficiente para seguir sempre em frente...*

*A todos o meu muito obrigado!*

---

# Índice

---

<b>Resumo .....</b>	<b>III</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>V</b>
<b>Agradecimentos .....</b>	<b>VII</b>
<b>Índice .....</b>	<b>IX</b>
<b>Índice de Figuras.....</b>	<b>XI</b>
<b>Índice de Tabelas .....</b>	<b>XVII</b>
<b>Abreviaturas e siglas .....</b>	<b>XIX</b>
<b>1 Enquadramento e justificação do tema.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Efluentes de Suinicultura .....</b>	<b>4</b>
1.1.1 Algumas soluções de tratamento .....	5
<b>1.2 Zonas húmidas artificiais (ZHA) .....</b>	<b>7</b>
1.2.1 Aspectos gerais .....	8
1.2.2 Classificação .....	9
1.2.3 Componentes das Zonas Húmidas .....	15
1.2.4 Mecanismos de remoção de contaminantes em ZHA.....	26
<b>1.3 ZHA aplicadas ao tratamento de efluentes de suinicultura.....</b>	<b>40</b>
1.3.1 Tipos de ZHA mais utilizadas no tratamento de efluentes de suinicultura .....	42
<b>2 Materiais e métodos.....</b>	<b>49</b>
<b>2.1 Composição do efluente de suinicultura.....</b>	<b>49</b>
<b>2.2 Instalação da ZHA plantada com <i>Vetiveria zizanioides</i>.....</b>	<b>50</b>
2.2.1 Selecção da matriz e respectiva caracterização .....	51
2.2.2 Selecção da vegetação e plantação .....	54
<b>2.3 Síntese dos regimes hidráulicos de alimentação nos ensaios efectuados.....</b>	<b>60</b>
2.3.1 Alimentação em FSSV em modo pulsado .....	60
2.3.2 Alimentação contínua, em modo FSSV .....	63
<b>2.4 Monitorização geral do sistema .....</b>	<b>69</b>
<b>2.5 Tratamento dos dados obtidos.....</b>	<b>70</b>
<b>3 Resultados e discussão.....</b>	<b>72</b>
<b>3.1 Selecção e caracterização das matrizes.....</b>	<b>72</b>
3.1.1 Características da matriz seleccionada.....	75
<b>3.2 Análise da eficiência de remoção de MO de efluente de suinicultura por ZHA plantada com <i>Vetiveria zizanioides</i>. Alimentação em regime pulsado.....</b>	<b>75</b>

3.2.1	Influência da carga orgânica mássica.....	76
3.2.2	Influência da carga orgânica mássica e da carga hidráulica .....	76
3.2.3	Influência da carga mássica de azoto amoniacal e de MO na evolução dos compostos de azoto.....	81
3.2.4	Conclusões.....	86
<b>3.3</b>	<b>Estudo da influência da carga mássica em azoto amoniacal no desempenho da ZHA plantada com <i>Vetiveria zizanioides</i>. Alimentação em regime pulsado .....</b>	<b>88</b>
3.3.1	Evolução do pH e CE.....	89
3.3.2	Evolução de CQO .....	90
3.3.3	Estudo da toxicidade do azoto amoniacal em ambiente de ZHA .....	92
3.3.4	Conclusões.....	98
<b>3.4</b>	<b>Remoção de azoto amoniacal em efluente de suinicultura e sintético, em FSSV contínuo sem inundação e em dois leitos em série. ....</b>	<b>99</b>
3.4.1	Remoção de azoto amoniacal nos leitos B e A, alimentados em série, com efluente de suinicultura.....	99
3.4.2	Efluente sintético preparado com adição de sais de amónio .....	137
<b>3.5</b>	<b>Desnitrificação de efluente sintético com regime de alimentação contínuo vertical, usando acetato de sódio como fonte de carbono externa.....</b>	<b>159</b>
3.5.1	Influência da temperatura no desempenho dos leitos .....	160
3.5.2	Influência das condições operatórias sobre o crescimento e produção de biomassa vegetal.....	161
3.5.3	Evolução da CE, pH, OD e Eh .....	162
3.5.4	Comportamento da CQO no afluente e efluente do leito .....	167
3.5.5	Evolução dos compostos de azoto .....	168
3.5.6	Conclusões.....	174
<b>3.6</b>	<b>Síntese conclusiva e proposta de trabalho futuro .....</b>	<b>175</b>
<b>4</b>	<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>177</b>
<b>5</b>	<b>Anexos .....</b>	<b>2</b>
	Anexo I -Enquadramento legal dos efluentes de suinicultura.....	2
	Anexo II - Efluentes de suinicultura, repectiva caracterização.....	4
	Anexo III-Sistemas de lagunagem aplicados ao tratamento de efluentes de suinicultura.....	9
	Anexo IV- Métodos analíticos utilizados para monitorização da ZHA.....	13
	Anexo V .....	17
	Anexo VI .....	18

---

## Índice de Figuras

---

Figura 1- Classificação de Zonas Húmidas Artificiais, em função do tipo de escoamento hidráulico ZHA (adaptado de Kadlec e Wallace, 2008).	9
Figura 2- Esquema de ZHA com escoamento em fluxo superficial (FS) ( <a href="http://www.igidra.it/index_eng.htm">http://www.igidra.it/index_eng.htm</a> ).	10
Figura 3- Representação esquemática de um leito com escoamento sub-superficial horizontal (adaptado de Olijnyk, 2008).	12
Figura 4- (a) -Representação esquemática de um sistema com escoamento em fluxo sub-superficial vertical descendente (FSSV) (adaptado de Olijnyk, 2008); (b) Foto de ZHA com distribuição vertical do afluente à superfície (Itália, 2010).	13
Figura 5- Representação esquemática de dois sistemas híbridos (a)- Sistema do tipo FSSV–FSSH; (b)- sistema do tipo FSSH-FSSV (adaptado de Vymazal, 2005).	15
Figura 6- Imagens de fetos e algas utilizadas em ZHA. (a) Salvinia; (b) Azolla; (c) Cladophora.	17
Figura 7- Imagem de duas angiospérmicas bastante utilizadas em ZHA (a)- <i>Phragmites</i> sp. (Beja, 2009); (b)- <i>Typha</i> (Beja, 2010).	19
Figura 8- (a)- Raiz de <i>Vetiveria zizanioides</i> ; (b) - Artesanato produzido com raízes de <i>Vetiveria zizanioides</i> (Fonte: <a href="http://vetiver.org">http://vetiver.org</a> ).	20
Figura 9- Sistema de tratamento de efluentes, com <i>Vetiveria zizanioides</i> em condições hidropónicas	23
Figura 10- Fluxo de O <sub>2</sub> em raiz de <i>Phragmites</i> sp. (adaptado de Brix, 2003).	24
Figura 11- Ciclo do azoto numa ZHA (adaptado de Kadlec e Wallace, 2008).	28
Figura 12- Oxidação do azoto amoniacal a nitrato, e respectivos compostos intermédios; formação de N <sub>2</sub> O quando o oxigénio é limitante (adaptado de Reddy e DeLaune, 2008).	32
Figura 13- Desnitrificação em ZHA (adaptado Reddy e DeLaune, 2008).	33
Figura 14- Diagrama linear da ETAR da exploração suinícola.	49
Figura 15- Esquema de um dos quatro leitos piloto da ZHA plantada com <i>Vetiveria zizanioides</i> .	51
Figura 16- Imagens das três matrizes em análise.	52
Figura 17- Imagens da <i>Vetiveria zizanioides</i> (a)- durante o período de aclimação; (b)- após corte e limpeza das partes secas.	55
Figura 18- Fotografias dos leitos após a plantação, em Abril de 2005.	55
Figura 19- Aspecto dos leitos com as plantas secas, no início de Julho de 2005. Alimentação em descontínuo com efluente de suinicultura; TI 80% e T médias no interior dos leitos de 40°C.	58
Figura 20- Esquema de alimentação individual dos leitos piloto efectuada através de uma válvula repartidora de caudal colocada à saída da bomba do reservatório de alimentação.	58
Figura 21- Aspecto dos leitos dois meses após se ter iniciado a alimentação em regime pulsado de 40 Lm <sup>-2</sup> , durante uma hora, 6 ciclos d <sup>-1</sup> , à taxa de inundação de 60% (final de Agosto de 2005).	59

Figura 22- Esquema da instalação dos leitos quando alimentados em série, de B para A ou D para C. 63

Figura 23- Esquema de alimentação do leito em ensaios de desnitrificação. 68

Figura 24- Instalação piloto e respectiva cobertura de plástico transparente utilizada na época de chuva. 69

Figura 25- Representação esquemática de um diagrama de “box-plot”. 70

Figura 26- Influência do tempo de contacto das matrizes A, B e C com soluções aquosas de sulfato de amónio no pH final da solução (500, 1000 e 1500 mg L<sup>-1</sup> N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 100g matriz/L de solução). 73

Figura 27- Variação do pH em efluentes

500 mg L<sup>-1</sup>

(○) 1000 mg L<sup>-1</sup> N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

100 mg L<sup>-1</sup>

□ 500 mg L<sup>-1</sup>

Figura 28 – Características da alimentação em 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%. 76

Figura 29- Influência da C<sub>m</sub>(Org) e Ch na eficiência de remoção de MO nos leitos A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%, efluente de suinicultura diluído a (a) 250, (b) 500, (c) 1000 mg L<sup>-1</sup> (CQO). 77

Figura 30- Influência da C<sub>m</sub>(Org) e C<sub>m</sub> (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) na eficiência de remoção de MO nos leitos A, B C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c)- 1000 mg L<sup>-1</sup> (CQO). 78

Figura 32- Influência da C<sub>m</sub>(Org) e da Ch na CE, no pH e Eh do efluente (a) - 250, (b) - 500, (c)- 1000 mg L<sup>-1</sup> (CQO). 80

Figura 33- Influência da C<sub>m</sub> (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e da C<sub>m</sub>(Org) na remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nos leitos A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c)- 1000 mg L<sup>-1</sup> (CQO). 82

Figura 34- Influência da C<sub>m</sub> (Org) e da C<sub>m</sub>(N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) na eficiência de remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nos leitos A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c)- 1000 mg L<sup>-1</sup> (CQO). 83

Figura 35 - Aspecto dos leitos, em Setembro (a) e Novembro (b) de 2005. Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c)- 1000 mg L<sup>-1</sup> (CQO). 84

Figura 36- Influência da C<sub>m</sub>(N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e da Ch na evolução do N-NO<sub>3</sub> nos leitos A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c)- 1000 mg L<sup>-1</sup> (CQO). 85

Figura 37- Variação do pH em efluentes

N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> A e B CQO A e B Ch A CQO C e D Ch C - Ch D

Figura 38- Influência [N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] e da Ch no pH e na CE nos leitos A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c)- 1000 mg L<sup>-1</sup> (CQO). 86

- Figura 39- Eficiência de remoção de CQO nos leitos A, B C e D.  $[N-NH_4^+]$ : ((a) 250 , (b) 500, (b') 350, (c) 140, (d) 120 mg L<sup>-1</sup>. Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%. 91
- Figura 40- Influência da  $[N-NH_4^+]$  e da Ch na remoção de azoto amoniacal nos leitos A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%. 94
- Figura 41- Influência das  $[N-NH_4^+]$  e da Ch na eficiência de remoção de  $N-NH_4^+$ , nos leitos A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%. 96
- Figura 42- Variação da  $O_3$  no afluente ( ) e efluente ( ) em função da  $[N-NH_4^+]$  e da Ch na alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%. 97
- Figura 43- Aspecto das plantas dos leitos A, B, C e D: (a)- previamente ao início dos ensaios;(b) - após aplicação de  $[N-NH_4^+]$   $\approx$  500 mg L<sup>-1</sup> (leitos A e B) e 346 mg L<sup>-1</sup> (leitos C e D). 97
- Figura 44- Esquema (a) e fotografia (b) dos leitos onde se pode ver o sentido do escoamento na ZHA, de B para A. 100
- Figura 46- Influência da  $C_m(NH_4^+)$  ( ) na altura da biomassa foliar ( ) nos leitos alimentados em série de B para A. 104
- Figura 47- Leitos B e A ao longo da realização dos ensaios. Alimentação em série de B para A. 106
- Figura 48- Variação da CE, Eh e pH em função das cargas mássicas de azoto efluente ( ) dos leito B e A. Alimentação em série de B para A. Teor médio em CQO e Nt no afluente dos leitos: 250 e 150 mg L<sup>-1</sup> (leito B) e 210 e 127 mg L<sup>-1</sup> (leito A). 109
- Figura 49- Influência da carga hidráulica e do ciclo vegetativo da *Vetiveria zizanioides* na eficiência de remoção de matéria orgânica no leito B (a)- ensaios agrupados por ordem cronológica; (b)- ensaios agrupados por ordem cronológica aplicada ( ). Teor médio em CQO e Nt no afluente de B para A. 110
- Figura 50- Influência da carga hidráulica e do ciclo vegetativo da *Vetiveria zizanioides* na eficiência de remoção de matéria orgânica no leito A. (a)- ensaios agrupados por ordem cronológica; (c)-  $V^a$  aplicada ( ). Teor médio em CQO e Nt no afluente de B para A. 111
- Figura 51- Correlação entre a carga mássica de CQO aplicada e a removida nos leitos alimentados em série de B para A. CQO e Nt no afluente 250 e 50 mg L<sup>-1</sup> (leito B) e 210 mg L<sup>-1</sup>, 127 mg L<sup>-1</sup> (leito A). (Média $\pm$ Desvio Padrão; Número de determinações  $n \geq 10$ ). 115
- Figura 52- Composição percentual do efluente de suinicultura utilizado para alimentar a ZHA de modo contínuo e em série. 116
- Figura 53- Variação das concentrações de azoto amoniacal, orgânico, nitrato e nitrito no afluente dos leitos B e leito A, (alimentados em série de B para A) versus Ch aplicadas. (Média $\pm$ Desvio Padrão; Número de determinações  $n \geq 10$ ). 117
- Figura 54- Razão CBO<sub>5</sub>/N versus Ch, no afluente de B e A (série de B para A.) CQO e Nt no afluente - 250 e 118

Figura 22- Esquema da instalação dos leitos quando alimentados em série, de B para A ou D para C. 63

150 mg L<sup>-1</sup> ( leito B) e 210 e 127 mg L<sup>-1</sup> (leito A). 118





Figura 55- Variação das cargas removidas e da eficiência de remoção de azoto kjeldhal (a; c) e amoniacal (b; d) em função da carga hidráulica e da carga mássica de azoto total aplicadas no leito B (leito alimentado em série de B para A). O teor médio em CQO e Nt no afluente do leito foi 250 mg L<sup>-1</sup> e 150 mg L<sup>-1</sup>. 120

Figura 56- Variação da concentração do azoto nítrico e nitroso, no afluente e efluente do leito B, alimentado em série de B para A. 122

Figura 57- Variação da carga de nitrato produzida (a); correlação entre as cargas médias das diversas formas de azoto aplicadas (N-NH<sup>+</sup>, Nkj e Nt) e a carga média de nitrato produzida (b), no leito B, alimentado em série de B para A. 124

Figura 58- Variação das cargas removidas e da eficiência de remoção de azoto kjeldhal (a; c) e amoniacal (b; d) em função da carga hidráulica e da carga mássica de azoto total aplicadas no leito B, em função da carga hidráulica e da carga mássica de azoto total aplicada. Teor médio em CQO e Nt no afluente do leito B foi de 250 mg L<sup>-1</sup> e 150 mg L<sup>-1</sup>. 126

Figura 59- Relação entre as cargas mássicas aplicadas de N-NH<sup>+</sup> e Nkj com as concentrações observadas no efluente e com as calculadas utilizando os parâmetros de regressão obtidos. Comparação dos valores reais obtidos com os calculados com os parâmetros propostos por Knight *et al.*, (2000) e (ou) Stone *et al.*, (2004), para o leito B; (obs.1 e cal.1 referem-se a cargas de N-NH<sup>+</sup> e Nkj ≤ 15 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>; obs. 2 e cal. 2 cargas de N-NH<sup>+</sup> e Nkj ≥ 16 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). 127

Figura 60 - Variação das cargas removidas e da eficiência de remoção de azoto kjeldhal (a; c) e amoniacal (b; d) em função da carga hidráulica e da carga mássica de azoto total aplicadas no leito A (leito alimentado em série de B para A). O teor médio em CQO e Nt no afluente do leito foi 210 mg L<sup>-1</sup> e 130 mg L<sup>-1</sup>. 128

Figura 61- Concentração do azoto nítrico e nitroso, no afluente e efluente do leito A (leito alimentado em série de B para A). 129

Figura 62- Variação da carga de nitrato produzida (a), Correlação entre as cargas médias das diversas formas de azoto aplicadas (N-NH<sup>+</sup>, Nkj e Nt) e a carga média de nitrato produzida (b), no leito A, alimentado em série de B para A. 130

Figura 63- Variação das cargas removidas e da eficiência de remoção de azoto kjeldhal (a; c) e amoniacal (b; d) em função da carga hidráulica e da carga mássica de azoto total aplicadas no leito A (leito alimentado em série de B para A). O teor médio em CQO e Nt no afluente dos leitos foi de 210 mg L<sup>-1</sup> e 130 mg L<sup>-1</sup> (leito A). 131

Figura 64- Relação entre as cargas mássicas aplicadas de N-NH<sup>+</sup> e Nkj com as concentrações observadas no efluente com as calculadas utilizando os parâmetros de regressão obtidos. Comparação dos valores reais obtidos com os calculados com os parâmetros propostos por Knight *et al.*, (2000) e (ou) Stone *et al.*, (2004), para o leito A; (obs.1 e cal.1 referem-se a cargas de N-NH<sup>+</sup> e Nkj ≤ 10 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>; obs. 2 e cal. 2 cargas de N-NH<sup>+</sup> e Nkj ≥ 11 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). 132

Figura 65- Carga de azoto total removida em função da Ch aplicada nos leitos B e A, alimentados em série de B para A. O teor médio em Nt no afluente dos leitos foi 150 mg L<sup>-1</sup> (leito B) e 127 mg L<sup>-1</sup> (leito A). 133

Figura 66- Relação entre as cargas de Nt aplicadas e as cargas removidas, no primeiro leito (B) e no segundo leito (A) (leito alimentado em série de B para A). (Média±Desvio Padrão); (n ≥10)- Número de Determinações. 133

Figura 67- Esquema representativo dos leitos onde se realizaram os ensaios (a); fotografia dos dois leito, onde se pode ver o sentido do escoamento na ZHA (b). 137

30 ação da T do ar ( ) e no solo ( ), durante o período em que os ensaios foram efectuados. 138

Figura 69- Variação do Eh (todos os ensaios) nos leitos D e C; concentração de OD (n 8 médias de 325 a 497  $\text{Lm}^{-2} \text{d}^{-1}$  no leito D Ch médias de 306 a 481  $\text{Lm}^{-2} \text{d}^{-1}$  e efluente dos leitos D e C, alimentados em série de D para C. 140

Figura 70- Influência da Ch na v; E e pH. Afluente ( ) e efluente dos leitos D e C, alimentados em série de 141

Figura 71- Aspecto do crescimento das plantas dos leitos D e C, crescimento após o corte. 144

Figura 72- Variação da altura das plantas ( ) nos leitos D e C e das concentrações de azoto amoniacal ( ) aplicadas ao leito D e C. Os leitos foram alimentados em série e de D para C. 145

Figura 73- Imagens dos leitos D e C em vários momentos, ao longo da realização dos ensaios, alimentados em série de D para C. 148

Figura 74- Variação das concentrações médias (média±desvio padrão) de azoto amoniacal, nitrato e nitrito no afluente que alimentou cada um dos leitos D e C, (alimentados em série de D para C) versus Ch. 149

Figura 75- Influência da carga hidráulica e da conc amoniacal removida (a); Variação de OD dis efectuado com Ch de 325 a 497  $\text{Lm}^{-2} \text{d}^{-1}$  (b). 150

Figura 76- Variação das cargas de nitrato e alimentado de D para C. 151

Figura 77- Influência da carga hidráulica e da conc amoniacal removida (a); Variação de OD dis; efectuado com Ch de 306 a 481  $\text{Lm}^{-2} \text{d}^{-1}$  (b) 156

Figura 78- Influência da carga hidráulica sobre a variação de carga de nitrato e nitrito no afluente 157

Figura 79- Estudo da influência da carga hidráulica e mássica de azoto na remoção de azoto total, no leito D, alimentado em série de D para C. 157

30 ição da T do ar ( ) e no solo ( ), durante o 157

Figura 81- Comportamento da biomassa foliar ( ) quando foi aplicado azoto nítrico( ) ( $2 \leq [\text{N-NO}_3] \leq 8 \text{ mM}$ ) ao leito e acetato como fonte de carbono. As taxas de inundação no interior do leito foram variáveis (I-40%; II-49%; III- 57, 71 e 86%; IV - 57, 71 e 86% e V - 57, 71 e 86%). 162

Figura 82- Imagens do leito A em quatro momentos, ao longo da realização dos ensaios, alimentado com efluente sintético preparado com azoto nítrico ( $2 \leq [\text{N-NO}_3] \leq 8 \text{ mM}$ ) e acetato, como fonte de carbono.

162

pH

Figura 83- Variação da CE e pH do efluente ( ) e efluente ( ) do leito, em função da Ch e da  $C_m(\text{Nt})$  do leito alimentado com azoto nítrico ( $2 \leq [\text{N-NO}_3] \leq 8 \text{ mM}$ ) e acetato como fonte de carbono.

Figura 84- Influência da variação do OD dissolvido e Eh do efluente ( ) e efluente ( ) do leito, alimentado com azoto nítrico ( $2 \leq [\text{N-NO}_3] \leq 8 \text{ mM}$ ) e acetato como fonte de carbono.

Figura 85- Evolução dos valores de Eh, medidos ao longo do curso à Eq. proposta por Chang *et al.*, (2004).

Figura 86- Variação da: CQO do efluente ( ) e efluente ( ) do leito em função da  $C_m(\text{Nt})$  do leito alimentado com azoto nítrico ( $2 \leq [\text{N-NO}_3] \leq 8 \text{ mM}$ ) e acetato como fonte de carbono.

Figura 87 - Influência da Ch ( $\text{Lm}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) (Nt): na variação da  $C_m(\text{N-NO}_2)$  do efluente ( ) e efluente ( ) (a);

eficiência

acetato

Figura 88- Eficiência de remoção de  $C_m(\text{Nt})$  em função da Ch e  $C_m(\text{Nt})$  a diferentes TI. Leito alimentado com azoto nítrico ( $2 \leq [\text{N-NO}_3] \leq 8 \text{ mM}$ ) e acetato como fonte de carbono.

Figura 89- Correlação entre:  $C_m(\text{N-NO}_3)_{\text{afl.}}$  e  $C_m(\text{N-NO}_3)_{\text{efl.}}$  (a);  $C_m(\text{Nt})_{\text{afl.}}$  e  $C_m(\text{N-NO}_3)_{\text{efl.}}$  (b). Leito alimentado com azoto nítrico ( $2 \leq [\text{N-NO}_3] \leq 8 \text{ mM}$ ) e acetato como fonte de carbono.

# Índice de Tabelas

Tabela 1- Síntese de dados de diferentes tipos de ZHA usadas no tratamento de efluentes de suinicultura.	44
Tabela 2- Composição média do efluente colhido à entrada da 3ª e da 4ª lagoa da ETAR da exploração suinícola.	50
Tabela 3- Condições operatórias de aclimação aplicadas aos leitões, com afluente sintético [Substral®], em modo descontínuo, TI de 80%.	57
Tabela 4 - Condições operatórias aplicadas aos leitões, com efluente de suinicultura, em modo descontínuo, TI de 80%.	57
Tabela 5- Condições operatórias aplicadas aos leitões, em regime pulsado, 6 ciclos d <sup>-1</sup> , 1 h ciclo <sup>-1</sup> a 40 L m <sup>-2</sup> e TI 60%.	59
Tabela 6- Condições experimentais para o estudo da influência do teor em CQO na eficiência de remoção de MO. Regime pulsado, 6 ciclos d <sup>-1</sup> , 5 L h <sup>-1</sup> , 1 h ciclo <sup>-1</sup> . TI de 60%. (a) 250, (b) 500, (c) 1000 mg L <sup>-1</sup> .	61
Tabela 7- Condições experimentais para o estudo da influência do teor em azoto amoniacal sobre a sua eficiência de remoção, nos leitões A e B, em regime pulsado, 6 ciclos d <sup>-1</sup> , 5 L h <sup>-1</sup> durante uma hora. TI 60%. (a) 250, (b) 500, (b')-346 (c)- 150 (d) 120 mg L <sup>-1</sup> .	62
Tabela 8- Características dos afluentes de suinicultura ao leito B e leito A, operados em série e de B para A. TI = 10%.	65
Tabela 9- Condições de alimentação aos leitões piloto operados em série e de D para C. TI = 10%.	66
Tabela 10- Relação entre sais de amónio, concentração de hidrogenocarbonato de sódio e CAR em cada ensaio.	67
Tabela 11 - Condições experimentais aplicadas ao leito A.	68
Tabela 12- Concentração de Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) nas soluções de sulfato de amónio com [N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] a 500, 1000 e 1500 mg L <sup>-1</sup> , após 60 min de contacto com as matrizes (100 g matriz/L).	74
Tabela 13- Densidade aparente de A, B e C.	74
Tabela 14- Variação das eficiências de remoção de CQO nos leitões A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos d <sup>-1</sup> , 5 L h <sup>-1</sup> , 1 h ciclo <sup>-1</sup> , TI 60%, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c)- 1000 mg L <sup>-1</sup> (CQO).	86
Tabela 15- Coeficientes de regressão linear múltipla obtidos e que permitem correlacionar as [N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] e de [N <sub>T</sub> ] no efluente com as do afluente e Ch, no leito B, alimentado de B para A.	126
Tabela 16- Coeficientes de regressão linear múltipla obtidos e que permitem correlacionar as [N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] e de [N <sub>T</sub> ] no efluente com as do afluente e Ch, no leito A, alimentado de B para A.	131
Tabela A 1 - Composição média de estrumes e chorumes não diluídos produzidos anualmente pelos suínos, em função do tipo de alojamento, idade e recria (adaptado de: CBPA, 2009)	6









---

## Abreviaturas e siglas

---

afl.- afluente

CE- Condutividade eléctrica

Ch - Carga hidráulica

C<sub>m</sub> - Carga mássica

C<sub>m</sub>Org – Carga orgânica mássica

efl. - efluente

ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais

FS - Fluxo de Superfície Livre

FSS - Fluxo Sub-Superficial

FSSH.- Fluxo Sub-Superficial Horizontal

FSSV - Fluxo Sub-superficial Vertical

INE - Instituto Nacional de Estatística

MO – Matéria orgânica

Nkj - Azoto Total Kjeldhal

Nt- Azoto total

OD- Oxigénio dissolvido

SA – Sulfato de amónio

SDT- Sólidos Dissolvidos Totais

SST - Sólidos Suspensos Totais

ST - Sólidos Totais

STV - Sólidos Totais Voláteis

TI- Taxa de inundação

TRH- Tempo de retenção hidráulico

ZH - Zonas Húmidas

ZHA - Zonas Húmidas Artificiais

ZHN -Zonas Húmidas Naturais

η- eficiência de remoção







# 1 Enquadramento e justificação do tema

---

O azoto é um componente essencial de algumas moléculas orgânicas, nomeadamente aminoácidos e proteínas, ácidos nucleicos, clorofila e outras. Encontra-se ainda em fertilizantes, nylon, plásticos, fibras acrílicas, resinas, herbicidas, produtos farmacêuticos, suplementos para animais, etc. Não obstante o papel importante que representam para a vida, os compostos azotados quando libertados no ambiente são também capazes de causar graves danos ambientais, nomeadamente a contaminação dos solos, dos cursos de água subterrâneos e superficiais e poluição atmosférica de que resultam chuvas ácidas.

As principais vias para a introdução de compostos azotados no solo e no meio hídrico são as práticas agrícolas como a adubação com fertilizantes azotados, aplicação de chorumes (efluentes agro-pecuários) ou ainda a deposição de águas residuais urbanas ou industriais.

Os efluentes agro-pecuários, em particular os de suinicultura, após terem sido submetidos a tratamentos biológicos convencionais (lagoas de estabilização, lamas activadas, digestão anaeróbia, entre outros) para remoção da matéria orgânica (MO) presente, apresentam ainda teores de compostos de azoto superiores aos que a legislação permite para descarga no meio hídrico<sup>1</sup>. Nos efluentes de suinicultura, o azoto encontra-se essencialmente na forma orgânica e amoniacal que se convertem facilmente a nitrato quando os efluentes são depositados no solo. O nitrato não é susceptível de ser retido em quantidade apreciável pelo complexo argilo-húmico do solo, nem reage com outras substâncias para dar origem a compostos insolúveis ou de solubilidade reduzida. Daí a grande mobilidade de que é dotado, sendo facilmente arrastado para as camadas mais profundas pelas águas de percolação, principalmente se ocorrem precipitações pouco tempo depois da aplicação do fertilizante ou do efluente. O nitrato poderá, assim, ser arrastado para os cursos de água e para os lençóis freáticos, originando progressivamente

---

<sup>1</sup> - Valor limite de emissão na descarga de águas residuais:  $[\text{NO}_3] = 50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[\text{N}] = 15 \text{ mg L}^{-1}$  (Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto).

a sua poluição. Também, quando presente nas massas de água superficiais, nomeadamente rios, ribeiras e albufeiras, que são frequentemente destinadas à produção de água para consumo humano, pode contribuir para sua eutrofização.

O ião nitrato é perigoso para a saúde humana, dada a facilidade com que é convertido no estômago a nitrito que pode originar nitrosaminas sendo estas cancerígenas (Galvez *et al.*, 2003). Mas, o maior perigo é para as crianças e grávidas pois no estômago, o nitrito reage com a hemoglobina originando a metahemoglobina que é um composto sem capacidade de transporte de oxigénio aos tecidos celulares. Este fenómeno é conhecido por metahemoglobinemia ou síndrome do bebé azul (Shrimali e Singh, 2001).

Nas águas superficiais em algumas das albufeiras do Alentejo (*e.g.* Roxo e Odivelas) que se destinam à produção de água para consumo humano, o teor em nitrato não ultrapassa os 10 mg L<sup>-1</sup>, mas nas águas subterrâneas, *e.g.*, na zona dos garbos de Beja foram detectados teores de nitrato entre 13 e 373 mg L<sup>-1</sup> (Paralta e Ribeiro, 2009). Devido à escassez de água nas albufeiras, a que se tem assistido nos últimos anos nesta região de Portugal, tornou-se necessário, frequentemente, recorrer à exploração de recursos hídricos subterrâneos para abastecimento de água às populações. Algumas destas águas têm teores de nitrato superiores a 50 mg L<sup>-1</sup> <sup>2</sup>, o que obriga as entidades gestoras, para terem água de qualidade e em quantidade para o abastecimento público, a recorrer a processos de tratamento onerosos como a osmose inversa, a permuta iónica, etc.

Para minimizar estes problemas é necessário que os efluentes em geral e em particular os de suinicultura sejam tratados de forma a diminuir o teor em compostos de azoto presentes na sua composição para que possam ser descarregadas no meio receptor ou valorizados em termos agrícolas sem que se deteriore o meio ambiente. Como os sistemas de tratamento convencionais removem quantidades insuficientes de azoto torna-se necessário submeter estes efluentes a um tratamento complementar para diminuir, essencialmente, o teor em compostos de azoto e minimizar o seu impacto negativo no ambiente. As Zonas Húmidas Artificiais (ZHA) são uma alternativa fiável e eficaz na remoção de compostos de azoto e também de matéria orgânica nos efluentes de suinicultura. A sua aplicação entrou em voga no tratamento de efluentes de suinicultura a

---

<sup>2</sup>- Valor paramétrico definido pelo Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto.

partir dos finais de 1980, com a instalação dos primeiros sistemas em Kentucky, Alabama e Mississippi nos EUA (USDA, 2002).

Em face do exposto foi objectivo deste trabalho estudar em ZHA piloto alguns dos mecanismos associados à remoção de compostos de azoto presentes em efluentes de suinicultura previamente sujeitos a tratamento secundário em lagoas de estabilização. Para atingir este objectivo será necessário: (1) analisar a influência da carga orgânica mássica na respectiva remoção; (2) estudar a toxicidade do azoto amoniacal e influência da carga mássica no desempenho da ZHA; (3) detectar efeitos da presença de eventuais compostos tóxicos no efluente de suinicultura para o que foi avaliado em paralelo o desempenho de uma ZHA piloto semelhante na presença de efluente sintético; (4) estabelecer as condições operatórias de eficiência máxima na remoção de azoto amoniacal em efluente de suinicultura e sintético; (5) estudar a influência da C/N na desnitrificação de efluente sintético, usando acetato de sódio.

## 1.1 Efluentes de Suinicultura

Os efluentes agro-pecuários em geral, e os de suinicultura em particular, são dos mais, senão os mais perniciosos para o ambiente, quando o seu manuseamento e deposição são efectuados inadequadamente. O alto teor em MO, nutrientes (fósforo e azoto), micronutrientes (cobre, zinco e chumbo) e elevada carga bacteriológica podem contaminar os recursos hídricos, superficiais e subterrâneos. Quando associados a práticas de fertilização incorrectas podem causar degradação da qualidade dos solos. Nestes efluentes são ainda encontrados resíduos de produtos veterinários, administrados aos animais no controlo de doenças e também para promover o seu crescimento, pese os seus efeitos benéficos, podem também contribuir para a contaminação os recursos hídricos. Importa também referir as emissões atmosféricas, com odor bastante desagradável, provenientes dos pavilhões ou do espalhamento no solo dos chorumes promovendo a ocorrência de chuvas ácidas ou aumento dos gases com efeito de estufa.

Tradicionalmente as soluções mais comumente aplicadas em Portugal, no tratamento dos efluentes de suinicultura, têm sido o espalhamento directo no solo e após separação da fase sólida, o tratamento em sistemas de lagunagem, a digestão anaeróbia seguida de tratamento em lagoas de estabilização ou ainda sistemas de lamas activadas. Sendo o efluente final na maioria das vezes descarregado no meio hídrico ou no solo por espalhamento como fertilizante. A preocupação com a protecção dos recursos hídricos tem aumentado, pelo que têm sido impostos limites de emissão, para descarga de efluentes, cada vez mais restritos (vide Anexo I).

O azoto presente nos efluentes de suinicultura encontra-se maioritariamente na forma de azoto kjeldhal (Nkj), essencialmente constituído por azoto amoniacal e orgânico e, os valores de azoto nítrico e nitroso são muito baixo ou por vezes inexistente. As diversas formas azotadas são todas interconvertíveis através de uma série de processos bioquímicos, quando estes efluentes são descarregados no meio receptor (solo ou meio hídrico), facilmente ocorre a formação de azoto amoniacal e nitrato, entre outras formas azotadas. O azoto amoniacal, em condições aeróbias é facilmente convertido a nitrato.

A composição destes efluentes é função do número de animais e respectiva estabulação e alimentação, entre outros (vide Anexo II - Efluentes de suinicultura, respectiva caracterização).



### **1.1.1 Algumas soluções de tratamento**

Os efluentes de suinicultura são constituídos por fezes, urina, restos de comida, água de lavagem das instalações e dos bebedouros, material das camas etc., denominados chorumes. Em geral, ocorre uma pré-separação da fase sólida da líquida por gradagem, tamises, filtros de banda, prensas, etc., seguido de encaminhamento de sólidos e líquidos para o respectivo sistema de tratamento.

#### **1.1.1.1 Espalhamento de efluentes no solo**

Após separação mecânica, a valorização agrícola, como fertilizante, das duas fases, ocorre por espalhamento da fase sólida (estrume) e/ou da fase líquida (normalmente após tratamento biológico) fornecendo ao solo, além de compostos azotados, fósforo e potássio.

Porém só uma pequena parcela deste azoto é assimilado pelas culturas, o restante pode, através de uma série de reacções químicas e biológicas, ser transformado em óxidos de azoto que sejam libertados com facilidade para a atmosfera ou sais (*e.g.* nitrato) com grande mobilidade facilmente lixiviados para o meio hídrico adjacente ou para os lençóis freáticos. O espalhamento no solo pode ser um foco importante de poluição, caso não seja realizado de modo controlado e criterioso. A aplicação excessiva de estrume e efluente pode conduzir à sua salinização (Dourmad e Jondreville, 2007). A possibilidade de ser um veículo de disseminação de doenças pelo Homem e animais, devido à presença de bactérias, vírus e outros microrganismos patogénicos também deve ser considerada. Os resíduos de antibióticos presentes nos chorumes também conduzem à contaminação dos solos e dos cursos água subterrâneos e superficiais (Zhao *et al.*, 2010).

Durante o armazenamento dos efluentes, ainda nos pavilhões ou nas fossas, podem ser criadas condições de anaerobiose com emissão de gases, metano e amoníaco, e redução de compostos de enxofre. Estes gases provocam maus odores, quando se efectua o espalhamento no solo e podem ainda vir a ser libertados por decomposição da MO.

### **1.1.1.2 Lamas activadas**

O processo de lamas activadas (biomassa suspensa), insere-se a jusante das operações de pré-tratamento, sendo os efluentes introduzidos no reactor (tanque de arejamento) onde se mantêm uma cultura de bactérias aeróbias em suspensão. As bactérias são responsáveis pela decomposição do material orgânico, decomposição esta que ocorre em duas fases: uma de oxidação e síntese e outra de auto-oxidação, das quais resultam produtos finais estáveis (orgânicos e inorgânicos) e energia. O ambiente no reactor é mantido aeróbio através da utilização de um sistema mecânico de arejadores, e que serve também para manter o sistema em mistura completa. Estes sistemas são bastante difíceis de dimensionar para tratar efluentes de suinicultura devido aos baixos caudais de efluente e às elevadas cargas orgânicas presentes. Com estes sistemas de tratamento é possível obter elevadas remoções de MO e sólidos em suspensão, mas a remoção de compostos de azoto é bastante ineficaz (Metcalf & Eddy, 2003).

### **1.1.1.3 Digestão anaeróbia**

Os sistemas de digestão anaeróbia são dos processos de tratamento mais antigos e apresentam-se como alternativa viável face à boa conversão da MO em metano. Estes sistemas retêm o azoto e o fósforo no efluente final, ou seja, não os removem. Através da digestão anaeróbia a MO é convertida através da mineralização parcial do carbono, em biogás constituído principalmente por metano e dióxido de carbono.

No tratamento de grandes quantidades de efluentes de suinicultura a digestão anaeróbia é considerada um dos melhores processos de tratamento. O processo anaeróbio pode ser afectado por diversos factores: temperatura, pH, amónia, metais pesados, metais alcalinos e alcalino - terrosos, sulfureto, presença de nutrientes essenciais e concentrações excessivas de compostos tóxicos (Chen *et al.*, 2008).

A aplicação deste processo de tratamento, a efluentes de suiniculturas, tem como principais objectivos a diminuição do teor em MO presente, para que estes efluentes possam ser submetidos posteriormente a tratamento de afinação ou ainda remoção de MO. A redução de carga orgânica obtida é bastante elevada, mas permanece o azoto, pelo que deve ser posteriormente submetido a outro tipo de tratamento ou espalhamento no solo. Os efluentes de suinicultura após tratamento por digestão anaeróbia são muitas

vezes, encaminhados para lagoas de estabilização, pois a quantidade de MO remanescente diminuiu bastante e apresentam um baixo teor de sólidos em suspensão, facilitando o tratamento em sistemas de lagunagem. As lamas podem ser utilizadas como fertilizante, pois a digestão mantém praticamente inalterados os nutrientes existentes inicialmente nos efluentes.

#### **1.1.1.4 Sistemas de lagunagem**

Os sistemas de lagunagem para tratamento dos efluentes de suinicultura são uma solução bastante utilizada, têm baixos custos de exploração e manutenção, podendo apresentar taxas de remoção de MO e de organismos patogénicos bastante elevadas.

As lagoas de estabilização podem por exemplo, ser classificadas com base no seu modo de funcionamento ou em função dos organismos mais representativos responsáveis pelos processos de biodegradação que ocorrem no seu interior. As instalações de lagunagem podem englobar uma ou várias lagoas. Em geral estes sistemas são constituídos por uma ou mais lagoas anaeróbias seguidas de uma ou mais facultativas com introdução ou não de lagoas de maturação (vide Anexo III-Sistemas de lagunagem aplicados ao tratamento de efluentes de suinicultura) podendo ser operadas em série e/ou em paralelo.

Os mecanismos de biodegradação que ocorrem no seu interior são extremamente complexos, englobando processos biológicos aeróbios e anaeróbios, processos físicos e processos físico-químicos como a sedimentação de sólidos.

### **1.2 Zonas húmidas artificiais (ZHA)**

Esta tecnologia foi primeiramente utilizada, com grande sucesso, no tratamento de efluentes urbanos, industriais e escorrências ácidas de minas e só mais recentemente aplicada ao tratamento de efluentes de suinicultura, como tratamento secundário ou terciário (Poach *et al.*, 2003; Hunt *et al.*, 2002; Hunt e Poach, 2001; Knigh *et al.*, 2000). O registo de zonas húmidas artificiais (ZHA) aplicadas no tratamento de efluentes de bovinicultura data de 1930 no estado de Iowa, nos EUA, mas foi a partir dos finais de 1980 que a sua aplicação a estes efluentes entrou em voga, com a instalação dos primeiros sistemas em Kentucky, Alabama e Mississippi nos EUA (USDA, 2002).

### 1.2.1 Aspectos gerais

As Zonas Húmidas (ZH) são consideradas zonas de transição entre os ecossistemas terrestres e aquáticos, são zonas de sapal, paul, turfeira ou água, natural ou artificial, de carácter permanente ou temporário, com água parada ou corrente, doce, salobra ou salgada, constituindo estas zonas, ecossistemas de grande complexidade, pois são formados por uma grande diversidade de seres vivos, tais como, plantas, animais e fungos (Vymazal e Kröpfelová, 2008; Kadlec e Wallace, 2008).

Estas zonas com índices de humidade elevados são habitadas por plantas com a capacidade de crescerem em solos saturados e de lhes alterarem as propriedades, devido à ocorrência de um conjunto de operações físicas, processos químicos e biológicos (Kadlec e Wallace, 2008). As zonas húmidas foram utilizadas durante séculos para a deposição, não controlada, de águas residuais.

As Zonas Húmidas Artificiais, também denominadas “Constructed Wetlands” ou “Reed Beds” tiveram a sua origem na utilização de zonas húmidas para a deposição de efluentes. Os primeiros ensaios, sobre a possibilidade de tratamento de águas residuais em Zonas Húmidas Artificiais ou construídas (ZHA), foram desenvolvidos na Alemanha pela Dr<sup>a</sup> Kätke Seidel. O primeiro sistema à escala real iniciou o seu funcionamento na década 1960s. Desde então, esta tecnologia tem sido amplamente utilizada com sucesso, na Europa, nos Estados Unidos e na Austrália (Harbel, 2003).

Estes sistemas são dimensionados e construídos com o objectivo de utilizar os processos naturais que envolvem as plantas, o solo e a sua interacção com a comunidade microbiana presente, para desta forma proceder ao tratamento de efluentes de um modo controlado (Harbel, 2003). São sistemas biológicos de tratamento de efluentes contidos num leito artificial preenchido com solo natural ou artificial, com profundidade tipicamente inferior a 1 m, que suporta o crescimento de algumas espécies de plantas.

As Zonas Húmidas Artificiais (ZHA) apresentam vantagens, quando comparadas com as Zonas Húmidas Naturais (ZHN), pois para estas é seleccionado o local de construção, o tipo de solo, a espécie de plantas. Também o seu tamanho é seleccionado de acordo com restrições ambientais e a qualidade dos efluentes a tratar.

As ZHA começaram por ser utilizadas no tratamento de efluentes urbanos e industriais, e só passadas três décadas é que teve início a sua aplicação no tratamento de

efluentes agro-pecuários, onde os de suinicultura estão inseridos (Hunt *et al.*, 2002; Hunt e Poach, 2001; Knight *et al.*, 2000). Apesar de amplamente utilizadas e com parâmetros de dimensionamento bastante bem definidos, no que concerne ao tratamento de efluentes urbanos e industriais, é uma tecnologia relativamente recente no tratamento de efluentes de suinicultura, necessitando de parâmetros de dimensionamento e manuseamento próprios. Desde 1989 foram construídas algumas ZHA, nos EUA, com o intuito de estudar alguns parâmetros de dimensionamento a aplicar no dimensionamento de ZHAs para tratamento de efluentes agro-pecuários (Payne e Knight, 1997).

### 1.2.2 Classificação

As ZHA são classificadas de acordo com o tipo de meio em que vivem as plantas dominantes que as povoam. Estas plantas são vulgarmente designadas por macrófitas e podem ser distinguidas em três categorias: emergentes, flutuantes (enraizadas ou não enraizadas) e submersas. Em termos operativos, podem ser classificadas pela forma como o efluente as percorre, dividindo-se em sistemas de fluxo superficial (FS) e fluxo sub-superficial (FSS) que poderá ser em movimento vertical ou horizontal (Figura 1).

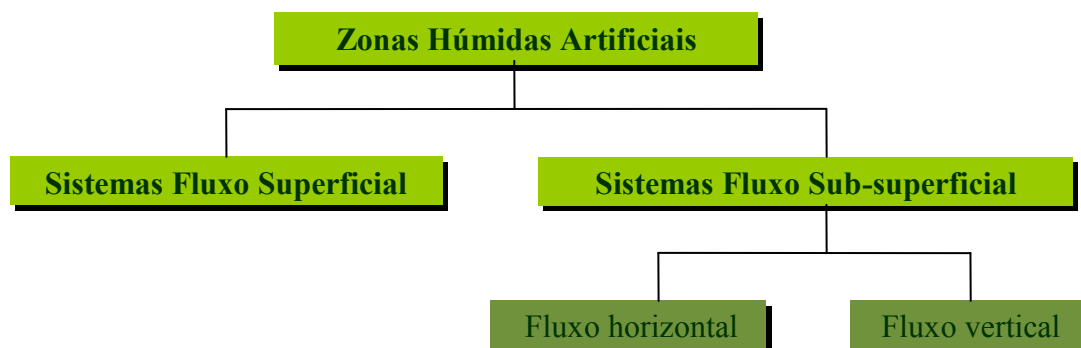
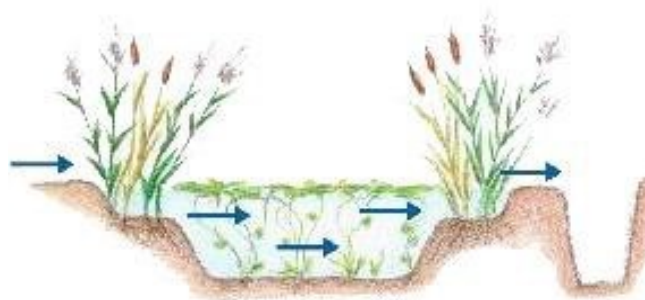


Figura 1- Classificação de Zonas Húmidas Artificiais, em função do tipo de escoamento hidráulico ZHA (adaptado de Kadlec e Wallace, 2008).

#### 1.2.2.1 ZHA em fluxo superficial (FS)

Um leito com escoamento superficial consiste numa bacia de pouca profundidade com solo ou outro meio de suporte das raízes das plantas (Figura 2). Os sistemas em superfície livre são muito idênticos às zonas húmidas naturais, por isso são atraídos por um grande variedade de vida selvagem, ou seja, insectos, moluscos, peixes, anfíbios, répteis, aves e mamíferos. O desenvolvimento de mosquitos e outros insectos pode

constituir um problema, uma vez que a água se encontra facilmente acessível acima do substrato, (Kadlec e Wallace, 2008). Assim, dado a exposição a agentes patogénicos a que o Homem e outros animais podem estar sujeitos, e porque podem contribuir para a disseminação de doenças, as ZHA com superfície livre raramente são utilizados no tratamento secundário. A aplicação mais comum para os sistemas em FS é no tratamento avançado de efluentes urbanos, agrícolas e industriais, após processos de tratamento secundário ou terciário. As ZHA em FS têm uma elevada capacidade de suportar grandes variações de caudal, alimentação pulsada e flutuações do nível superficial de água.



**Figura 2- Esquema de ZHA com escoamento em fluxo superficial (FS)** ([http://www.iridra.it/index\\_eng.htm](http://www.iridra.it/index_eng.htm)).

Frequentemente também se utilizam no tratamento de águas de minas, águas subterrâneas e lixiviados de aterros. Estes sistemas são adequados a todos os climas, no entanto, a formação de gelo pode impossibilitar o escoamento do líquido. As taxas de remoção de algumas substâncias diminuem também devido às baixas temperaturas. Além disso, se o gelo cobrir a superfície livre da água, a transferência de oxigénio a partir da atmosfera é reduzida diminuindo a eficácia do tratamento (Kadlec e Wallace, 2008).

#### **1.2.2.2 ZHA com fluxo sub-superficial (FSS)**

Numa ZHA com FSS o efluente é mantido abaixo da superfície do solo, percorre lentamente o sistema através dos poros do substrato, até à saída. Durante este percurso o líquido contacta com diversas zonas, com estados de oxidação diferentes, zonas aeróbias, anóxicas e anaeróbias (Vymazal, 2005). Estes sistemas de tratamento são constituídos por uma bacia impermeabilizada de pouca profundidade contendo um substrato poroso que pode ser gravilha, pedaços de rocha, areia ou outro tipo de solo, por onde a água passa. A área disponível para o crescimento das populações microbianas inclui as raízes das

plantas que crescem no substrato, bem como as superfícies submersas do próprio substrato (Vymazal, 2005, Kadlec e Wallace, 2008).

Dado que o efluente não está em contacto com a atmosfera, nestes sistemas é menor a probabilidade de surgirem odores e insectos e de ocorrer contacto entre pessoas e a água residual (Kadlec e Wallace, 2008). Podem ser divididos em leitos com escoamento na horizontal (FSSH) ou na vertical (FSSV), dependendo da forma como o líquido percorre o leito.

#### **1.2.2.2.1 ZHA com fluxo em modo horizontal (FSSH)**

Nos sistemas com escoamento em modo sub-superficial horizontal (Figura 3) o afluente entra próximo da superfície e percola na horizontal, atravessando o material de enchimento e o sistema radicular das plantas presentes. Desta forma está em contacto com zonas com perfis do oxigénio diferentes, que existem ao redor das raízes e rizomas (Brix, 1987, Vymazal, 2005). Os processos biológicos que ocorrem no seu interior devem-se ao contacto entre o afluente e zonas com diferentes estados de oxigenação, aeróbia, anóxica e anaeróbia, onde se encontram os microrganismos, os órgãos subterrâneos das plantas (raízes e rizomas) e o material de enchimento do leito (Vymazal e Kröpfelová, 2008). Assim, o oxigénio necessário para a degradação microbiana aeróbia é fornecido directamente da atmosfera por difusão molecular ou através do sistema radicular das plantas (Brix, 1997).

A capacidade de transporte de oxigénio é insuficiente para garantir a decomposição aeróbia na rizosfera pelo que os processos anóxicos e anaeróbios desempenham um papel importante nas ZHA com escoamento horizontal (Vymazal e Kröpfelová, 2008).

Estes sistemas apresentam uma grande capacidade de remoção de MO ( $\text{CBO}_5$ ) e de sólidos suspensos totais (SST), mas como as quantidades de oxigénio transferidas não são muito elevadas, torna-se difícil de obter a nitrificação completa (Cooper *et al.*, 1999, Kadlec e Wallace, 2008). A remoção do azoto ocorre essencialmente através de reacções de nitrificação e desnitrificação, mas devido à falta de oxigénio no interior dos leitos a nitrificação é incompleta, pelo que esta é a etapa limitante do processo (Vymazal, 2007). A volatilização, adsorção e assimilação pelas plantas das zonas húmidas, são também

alguns mecanismos que contribuem, ainda que em menor extensão para a remoção de compostos de azoto (Vymazal e Kröpfelová, 2008).



**Figura 3- Representação esquemática de um leito com escoamento sub-superficial horizontal (adaptado de Olijnyk, 2008).**

#### 1.2.2.2.2 ZHA com fluxo em modo vertical (FSSV)

O escoamento em modo vertical poderá ser descendente ou ascendente. O que os distingue é o modo como a distribuição e movimento do afluente é feita. Nos sistemas com escoamento em modo vertical descendente a água residual a tratar é distribuída à superfície e percola na vertical, infiltrando-se rapidamente, até ser recolhida inferiormente junto à base do leito (Figura 4).

Nos sistemas ascendentes o escoamento ocorre por contra-corrente e por capilaridade, normalmente com a utilização de sistemas mecanizados.

A alimentação aos leitos pode ser feita de modo intermitentemente, distribuindo o líquido sobre a superfície do leito normalmente e recolhido na base. O leito fica inundado, quando é alimentado e seca quando se faz a drenagem do efluente. Durante este período é possível que o oxigénio ocupe os espaços vazios no substrato (Kadlec, 2005). A difusão do oxigénio do ar permite uma melhor e mais eficiente oxigenação do substrato, por isso estes leitos são bastantes utilizados quando é necessário efectuar a nitrificação do azoto amoniacal (Cooper *et al.*, (1996) in Kadlec e Wallace, (2008)).

Muitos destes sistemas consistem em vários leitos paralelos ou em série, que são alimentados durante 1 a 2 dias, descansando em seguida 3 a 6 dias, num sistema rotativo, embora possam existir combinações muito variadas (Cooper *et al.*, 1996 in Vymazal e Kröpfelová, 2008).





**Figura 4- (a) -Representação esquemática de um sistema com escoamento em fluxo sub-superficial vertical descendente (FSSV) (adaptado de Olijnyk, 2008); (b) Foto de ZHA com distribuição vertical do afluente à superfície (Itália, 2010).**

Um dos principais problemas destes sistemas é a colmatção do substrato, que depende do modo como a distribuição do material de enchimento no leito é efectuada, do tamanho do material de enchimento e da sua condutividade hidráulica, da carga orgânica aplicada, do teor de sólidos presentes no afluente a tratar, dos ciclos de carga e de recuperação do sistema.

Geralmente, o material de enchimento destes leitos é constituído por camadas de gravilha com dimensões diferentes, de grande diâmetro na base (30 a 60 mm) diminuindo à medida que se aproximam do topo (6 mm) e areia na superfície (Vymazal, 2001). Podem ser utilizados outros substratos, nomeadamente os agregados leves de argila expandida. Este tipo de material apresenta algumas vantagens, evitam a colmatção do meio, apresentam uma grande área superficial para o desenvolvimento microbiano e reduzem o teor de ácidos húmicos no efluente (Novais e Martins-Dias, 2003).

Os principais processos de tratamento são idênticos, quer o escoamento seja efectuado na horizontal ou vertical. No entanto, os sistemas com escoamento vertical apresentam condições muito mais aeróbias que os leitos com escoamento sub-superficial horizontal, pelo que podem ser utilizados tanto para remoção de MO, como para a nitrificação, mas estes sistemas apresentam pouca capacidade de promover condições óptimas para a ocorrência de desnitrificação, assim como para a remoção de sólidos suspensos. A remoção de fósforo depende da utilização de material filtrante a que o fosfato se possa ligar quimicamente (Vymazal, 2003).

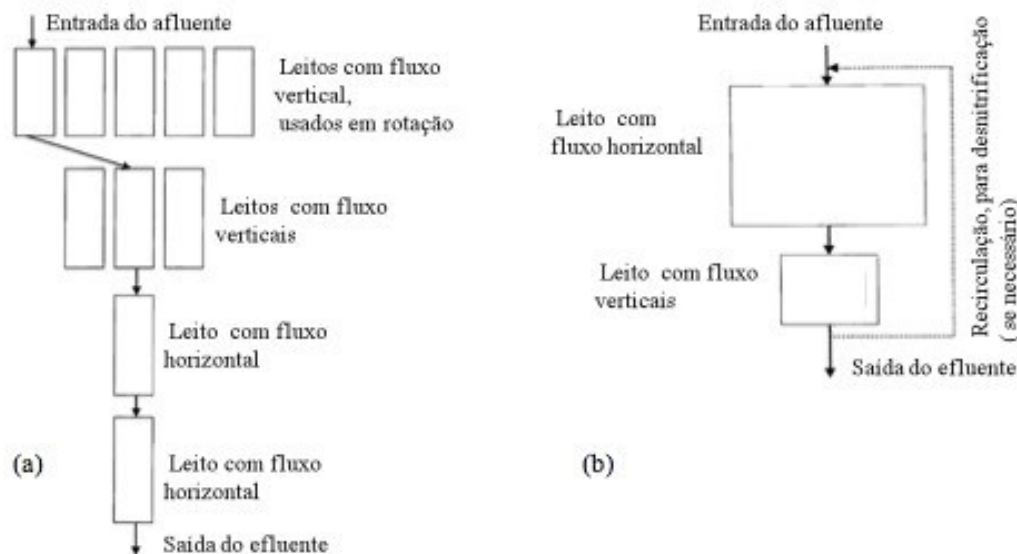
A alimentação em modo vertical aos leitos também pode ser efectuada em regime de alagamento e vazamento “tidal flow”. Os leitos são cheios com afluente que depois é drenado, durante a fase de enchimento o ar é expelido e as plantas e a respectiva matriz e suporte são gradualmente submersas. A fase de drenagem do efluente permite a entrada de ar no leito, a entrada e saída de água no leito tem uma função idêntica a um embolo, que “empurra” o ar do leito para entrar a água e no período de drenagem permite que o ar entre (Sun *et al.*, (1999); Sun *et al.*, (1999 a)). Este tipo de alimentação é bastante benéfico no que concerne à entrada de oxigénio nos leitos, levando a que as taxas de remoção de MO e azoto amoniacal aumentem.

#### **1.2.2.2.3 Sistemas Híbridos**

Os sistemas híbridos são sistemas constituídos por leitos de fluxo vertical e fluxo horizontal, geralmente combinados com o objectivo de aumentar a eficiência de tratamento, em especial a remoção de azoto. Têm vindo a ser bastante utilizados na Europa, devido às restrições e limites de descarga de azoto no meio hídrico (Cooper, (1999); Cooper, (2005); Vymazal, (2007)). Nestes sistemas, as vantagens e desvantagens de cada tipo de fluxo podem ser combinadas de maneira a se complementarem. Os sistemas horizontais são conhecidos por possuírem teores limitados de oxigénio e os verticais, maiores condições de oxigenação. Através da combinação destes dois tipos de leitos é possível produzir um efluente com baixo teor de  $\text{CBO}_5$  completamente nitrificado e parcialmente desnitrificado (Cooper, 2001 *in* Vymazal e Kröpfelová, 2008).

Na Figura 5 exemplificam-se duas ZHA híbridas. Numa das opções os leitos verticais são seguidos pelos horizontais, conhecido por sistemas em FSSV- FSSH (Figura 5a) esta combinação apresenta a vantagem de necessitar de menor área, porque o leito vertical é mais eficiente do que o horizontal na remoção de  $\text{CBO}_5$  e também na oxidação de  $\text{N-NH}_4^+$ . No leito horizontal é possível promover a desnitrificação, sem que seja necessária recirculação do efluente (Vymazal, 2005).

Outra combinação poderá ser um primeiro leito horizontal, de grandes dimensões, seguido de um vertical denominado sistema FSSH-FSSV, (Figura 5b) (Johansen e Brix 1996 *in* Vymazal, 2005). A recirculação do efluente do leito vertical para a entrada do leito horizontal tem como objectivo promover a desnitrificação (Cooper, 1999; Cooper, 2005).



**Figura 5- Representação esquemática de dois sistemas híbridos (a)- Sistema do tipo FSSV-FSSH; (b)- sistema do tipo FSSH-FSSV (adaptado de Vymazal, 2005).**

Nos sistemas do tipo FSSV-FSSH para que a desnitrificação ocorra pode ser necessária a adição de uma fonte externa de carbono, enquanto nos sistemas do tipo FSSH-FSSV o carbono utilizado pelas bactérias desnitrificantes no leito horizontal, é proveniente do próprio afluente a tratar, denominando-se fonte de carbono interna.

### 1.2.3 Componentes das Zonas Húmidas

As zonas húmidas artificiais são constituídas por uma matriz de suporte ou substrato e plantas aquáticas, contidas em bacias impermeabilizadas com sistema de drenagem, e comunidade microbiana nas raízes das plantas e no substrato

#### 1.2.3.1 Matriz de suporte

A matriz suporta a vegetação, fornece área para a fixação de microrganismos, e está ainda associada aos mecanismos físicos e químicos de tratamento. Afeta a capacidade de tratamento através do tempo de retenção hidráulico, condutividade hidráulica, superfície de contacto dos microrganismos com a água e da disponibilidade de oxigénio. A selecção do substrato é feita com base em critérios económicos, exigências de tratamento e tipo de fluxo hidráulico. Em sistemas com escoamento hidráulico em

superfície livre habitualmente é utilizado o solo natural, em FSS basicamente são utilizados dois tipos de substrato gravilha e/ou areia ou solo (Steiner e Freeman, 1989).

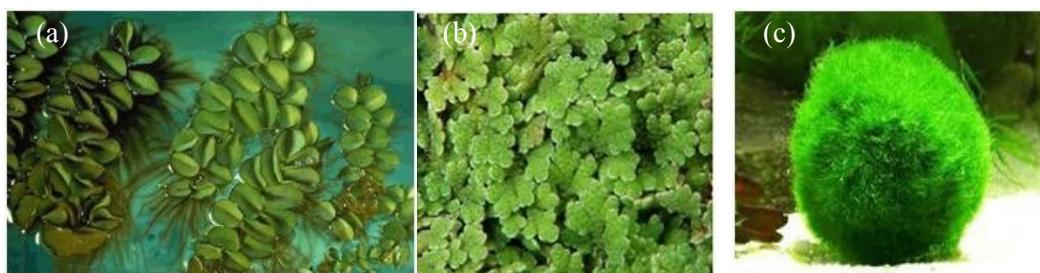
O material de enchimento pode ser solo natural (argila ou solo arável), areia, mistura de solos, cascalho, calcário lavado e fracturado, resíduo mineral vegetal e outras combinações. Geralmente o meio de enchimento é constituído por camadas de material, com várias porosidades e granulometrias e deve apresentar uniformidade e porosidade e condutividade hidráulica adequadas, pois estas características podem afectar o escoamento e o desempenho do sistema, dado que ocorrem no interior do leito processos físico-químicos e microbiológicos através dos quais a remoção de poluentes presentes na água residual é promovida (Steiner e Freeman, 1989).

Nos sistemas com escoamento em modo sub-superficial o material que constitui o substrato deve possuir condutividade hidráulica suficientemente elevada para permitir o escoamento, evitando o escoamento superficial e caminhos preferenciais no interior do leito, susceptíveis de provocar a diminuição do rendimento do sistema. A condutividade hidráulica vai sendo alterada ao longo do tempo de operação, devido ao desenvolvimento dos rizomas e das raízes, pela formação de precipitados e pela acumulação de partículas contidas nas águas residuais afluentes (EPA, 1995). Nos leitos com escoamento sub-superficial vertical a selecção do material de enchimento é de extrema importância, dado que pode afectar a carga hidráulica a aplicar e também condicionar a taxa de transferência de oxigénio para o interior do leito. As características do material de enchimento e as propriedades da água residual a tratar interferem com a colmatação dos leitos. Sendo então necessário escolher um material que seja pouco susceptível à colmatação. Os agregados leves de argila expandida apresentam grande porosidade e condutividade hidráulica, existindo agregados com capacidade de adsorção de fósforo (Johansson, 1997; Brix *et al.*, 2001). Nestes materiais, a alta porosidade associada a área de superfície específica permite um melhor desenvolvimento e fixação do biofilme microbiano (Metcalf e Eddy, 2003; Lekang e Kleppe, 2000). Possuem a capacidade de reter algumas das substâncias presentes no afluente, através de fenómenos de adsorção, troca iónica ou outros processos físico-químicas. São bastante utilizados em filtros para o tratamento de águas de consumo ou águas residuais e começaram a ser utilizados em ZHA, como matriz de suporte.

A colmatação de leitos com escoamento vertical pode interferir com o processo de transferência de oxigênio no interior da matriz, uma vez que dificulta os processos de difusão e convecção, pelo que a colmatação dos leitos pode contribuir para a ocorrência de condições anaeróbias. Os principais mecanismos que contribuem para a colmatação do substrato são a deposição de sólidos orgânicos e inorgânicos na matriz do substrato e o excesso de produção de biomassa devido ao crescimento de microrganismos. (Langergraber *et al.*, 2003).

### 1.2.3.2 Vegetação

As plantas que habitam nas zonas húmidas artificiais são denominadas macrófitas, onde estão incluídas as plantas aquáticas vasculares (angiospérmicas e fetos), musgos aquáticos e algumas grandes algas com tecidos facilmente visíveis. Embora alguns fetos, como a *Salvinia* e *Azolla*, e grandes algas tais como a *Cladophora*, (Figura 6) sejam bastante utilizadas em ZHA, embora as mais frequentemente utilizadas são as angiospérmicas (Brix, 1994 ; Brix, 2003).



**Figura 6-** Imagens de fetos e algas utilizadas em ZHA. (a) *Salvinia*; (b) *Azolla*; (c) *Cladophora*.

Na Figura 7 podemos observar duas angiospérmicas bastante vulgares em ZHA. A vegetação pode servir de “habitat” a uma grande variedade de seres vivos, pássaros, répteis, etc. (Brix, 1994). Por outro lado, quando as ZHA são utilizadas para tratar efluentes de populações pequenas ou habitações isoladas, hotéis, turismo rural, etc., a presença das plantas é bastante agradável em termos paisagísticos, principalmente quando se usam plantas como a *Íris pseudacorus*. As plantas (organismos fotoautotróficos) utilizam a energia solar e o carbono inorgânico, para produzirem MO, posteriormente utilizada por outros organismos heterotróficos (bactérias, fungos, macroinvertebrados), apresentam uma grande produtividade associada a grande capacidade de decompor e transformar MO e outras substâncias. São um elemento essencial na constituição das

ZHA, apesar de alguns processos que ocorrem no interior destas, serem de natureza física e microbiológica, possuem várias funções relativamente ao tratamento dos efluentes (Brix, 2003).

Estas plantas podem ser classificadas com base no meio em que se desenvolvem e em três grandes grupos (Brix, 2003), macrófitas submersas, flutuantes e emergentes.

#### **1.2.3.2.1 Macrófitas submersas**

O seu tecido fotossintético está inteiramente submerso, mas habitualmente as flores estão à superfície, podem ou não estar fixas por raízes. Fazem parte deste grupo as *Elodea*, *Myriophyllum*, *Isoetes*, *Lobelia* (Brix 2003).

#### **1.2.3.2.2 Macrófitas flutuantes**

Este grupo pode dividir-se em dois subgrupos, um onde se encontram as plantas enraizadas nos sedimentos, que pode estar a profundidades de 0,5 a 3 m, e. g. *Nymphaea* spp e *Nuphar* spp, e espécies que flutuam livremente na superfície da água, não estão enraizadas no substrato. Estas são geralmente utilizadas em sistemas sem turbulência, podemos referir a *Eichhornia crassipes* e *Pistia stratiotes* (Brix, 2003).

Existe uma grande diversidade de macrófitas flutuantes que diferem entre si pela sua forma ou pelo seu habitat. Estas plantas podem variar desde grandes plantas com flores aéreas e/ou folhas flutuantes e com raízes submersas bem desenvolvidas, até plantas flutuantes com poucas raízes ou até mesmo com total ausência destas.

#### **1.2.3.2.3 Macrófitas emergentes**

Neste grupo estão englobadas as plantas enraizadas no substrato e cujas folhas se encontram fora de água. Em geral produzem caules aéreos, folhas, raízes extensas e sistemas de rizomas. As plantas estão morfologicamente adaptadas para crescerem em substrato submerso ou inundado, em virtude dos seus enormes espaços intercelulares para transporte de oxigénio para as raízes e rizomas (Brix 2003). São consideradas intermédias entre as terrestres e as aquáticas propriamente ditas, são muito produtivas, uma vez que aproveitam as vantagens do meio terrestre e aquático, ou seja, não sofrem limitações de água e têm um maior acesso à luz que as plantas submersas.



Algumas das plantas mais utilizadas em ZHA são *Phragmites australis*, *Typha sp.* (Figura 7), *Glyceria sp.*, *Scirpus sp.*. Crescem em terrenos saturados de água ou em solos submersos, onde o nível da água pode variar de 0,5 m abaixo da superfície do solo até 1,5m ou mais.



Figura 7- Imagem de duas angiospérmicas bastante utilizadas em ZHA (a)- *Phragmites sp.* (Beja, 2009); (b)- *Typha* (Beja, 2010).

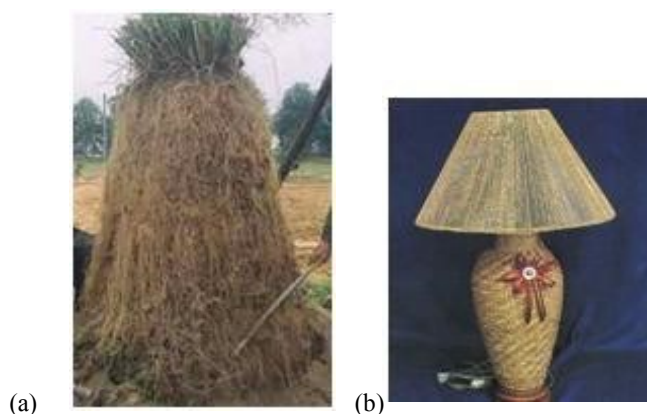
#### 1.2.3.2.3.1 *Vetiveria zizanioides* (*Chrysopogon zizanioides*)

Uma planta que tem despertado a atenção da comunidade científica nos últimos anos é a *Vetiveria zizanioides*, bastante conhecida pela sua utilização na indústria de perfumes. No início da década de 1980 começou por ser utilizada na Índia, sob recomendação do Banco Mundial, para protecção dos solos e recursos de água. Truong, (2002) refere que a *Vetiveria zizanioides* começou por ser aplicada em 1995, na Austrália, no tratamento de efluentes tendo demonstrado possuir características “super adsorventes” no tratamento de efluentes domésticos e lixiviados de aterros sanitários. Ainda segundo o mesmo autor estes resultados foram posteriormente confirmados pela comunidade científica chinesa, pelo que esta tecnologia tem sido usada com sucesso desde então, em diversos países, nomeadamente Austrália, China e Tailândia. Muitos destes trabalhos encontram-se publicados num “website” dedicado à *Vetiveria*.

A *Vetiveria zizanioides* foi recentemente reclassificada como *Chrysopogon zizanioides* (L.) Roberty. É uma planta do tipo perene, pertencente à família das Poáceas, sub-família Panicoideae. Propaga-se principalmente de forma vegetativa (assexuada), produz pequenas quantidades de semente ou, simplesmente, não as produz porque não floresce. Apresenta rizomas curtos e massivos, com sistema radicular fino e comprido, folhas relativamente rígidas e compridas e largura próxima de 8 mm (The World Bank,

1993). As raízes nos primeiros anos de vida atingem 3 a 4 m podendo ir até 7 m, após 3 anos de plantação, Figura 8a (Truong, 2002; Lavania, 2003). As raízes odoríferas podem servir para fazer telas, tecidos grosseiros, leques, entre outros artefactos (Figura 8b). Depois de secas e cortadas, podem ser destiladas para extracção de um óleo espesso e de cor âmbar, constituído principalmente por vetivona, e que é conhecido como Vetiver, Vetivert, Khus khus, Khas khas, ou Óleo da tranquilidade, na Índia. O óleo é usado como fixante em perfumaria. O odor é profundo, com acentos de terra, madeira e citrinos, sendo muito persistente.

Devido ao seu extenso sistema radicular é bastante utilizada no controlo da erosão, uma vez que consegue manter o solo fortemente unido formando uma rede e inclusive penetrando barreiras. A referida rede retém a água, assimila os nutrientes necessários para as plantas e as substâncias químicas perigosas, ajudando assim a reduzir a poluição no ambiente (Truong e Loch, 2004). O seu desenraizamento é bastante difícil quando está em locais com caudais de água muito intensos (Danh *et al.*, 2009).



**Figura 8- (a)- Raiz de *Vetiveria zizanioides*; (b) - Artesanato produzido com raízes de *Vetiveria zizanioides* (Fonte: <http://vetiver.org>).**

Esta planta é também altamente resistente a pragas, doenças e incêndios e adapta-se bem a condições ambientais extremas, até 6 meses de seca (Truong, 1999), mas também se adapta a condições de alagamento com tempos de submersão superior a 120 dias (Xia *et al.*, 2003). É bastante frequente na Índia, Sudoeste da Ásia, África do Sul, América do Sul e Central (Lavania, 2000 e Greenfield, 1988), o seu crescimento é luxuriante em solos bem drenados e áreas com precipitação entre 1000-2000 mm e temperaturas entre 21 e 44,5 °C (Maffei, 2000), no entanto pode sobreviver em temperaturas (solo) entre -10 e 60°C (Truong e Hart, 2001).



Apesar das suas vantagens e capacidade de resistir a condições de seca, não tem sido utilizada em climas mediterrânicos, caracterizados por Verões longos, secos e quentes e Invernos chuvosos e frios. Dudai *et al.*, (2006) efectuaram alguns ensaios com o objectivo de estudar a possibilidade de utilizar esta planta nestes climas, tendo sido verificado, que após estar estabelecida, pode viver em condições de seca, tal como nos verões secos do Mediterrâneo, embora as plantas que não são regadas (crescem só com a água da chuva) apresentem menor desenvolvimento aéreo.

A *Vetiveria zizanioides* tem bastante resistência a condições de acidez ou basicidade, pelo que pode resistir a gamas de pH entre 3 e 10,5 e valores elevados de concentrações de metais pesados (As, Cd, Pb, Hg, Ni, Se e Zn) (Truong e Hart, 2001). Normalmente nas zonas áridas ou semi-áridas os recursos de água são escassos e a precipitação limitada, sendo prática corrente o uso de água salgada nas regas. Em solos salinos a sua produtividade diminui a partir de 8 dS m<sup>-1</sup>, mas consegue sobreviver até 47,5 dS m<sup>-1</sup> (Truong *et al.*, 2002). No entanto, há registo de não ter sobrevivido em testes com condutividade eléctrica (CE) entre 14 a 16 dS m<sup>-1</sup> devido à conjugação de elevadas condutividades com alagamento e falta de oxigénio (Klomjek e Nitisravut, 2005).

Summerfelt *et al.*, (1999) efectuaram ensaios para tratar lamas de aquacultura, em ZHA plantadas com *Vetiveria zizanioides*, em dois sistemas, um com escoamento em modo vertical e outro horizontal, com a seguinte composição: CQO (carência química de oxigénio) de 6855 ± 1251 mg L<sup>-1</sup>, azoto total kjeldhal (Nkj) de 234 ± 20 mg L<sup>-1</sup> e fósforo 238 ± 19 mg L<sup>-1</sup>. Obtiveram eficiências de remoção de CQO de 91 e 72%, no leito vertical e no horizontal, e entre 82 a 93% de azoto e fósforo, em ambos os leitos. Estes autores observaram no leito vertical, uma zona onde as plantas morreram, atribuíram esse facto à digestão anaeróbia e à produção de azoto amoniacal que ocorreu durante o tratamento.

A *Vetiveria zizanioides* foi aplicada no tratamento de lixiviados (Lin *et al.*, 2003), com CQO de 841 a 1668 mg L<sup>-1</sup> e azoto amoniacal de 26 a 851 mg L<sup>-1</sup>, em leitos plantados com vários substratos, em escoamento horizontal. Observaram que quando a CQO e o azoto amoniacal foram de 1465 e 711 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, o crescimento da planta foi afectado, mas quando a CQO e o azoto amoniacal foram ligeiramente inferiores, e de 1291 e 383 mg L<sup>-1</sup>, não se notaram efeitos nefastos sobre o crescimento das plantas. Concluíram que concentrações de CQO e azoto amoniacal superiores a estas

(1291 e 383 mg L<sup>-1</sup>) foram tóxicas para a planta. Xia *et al.*, (2002) também constataram a possibilidade de tratar lixíviados com teores de CQO de 1120 mg L<sup>-1</sup> e azoto amoniacal de 314 mg L<sup>-1</sup> sem afectar o crescimento da planta.

Existem alguns resultados publicados referentes à utilização da *Vetiveria zizanioides* no tratamento de efluentes de suinicultura em sistema hidropónico (Kong *et al.*, 2003), CQO < 400 mg L<sup>-1</sup> e CBO<sub>5</sub> < 150 mg L<sup>-1</sup> e 150 mg L<sup>-1</sup> de N onde se obtiveram eficiências de remoção de azoto até 60%.

Kantawanichkul *et al.*, (1999) em leitos plantados (afluente com CQO de 295, 314 e 601 mg L<sup>-1</sup> e azoto amoniacal de 19,6, 26,5 e 40,1 mg L<sup>-1</sup>) obtiveram eficiências de remoção de 80,0, 90,4 e 78,7% para a CQO e de 87, 90 e 83% para o azoto amoniacal. Segundo estes autores a eficiência de remoção dependeu das cargas hidráulicas e mássicas de MO e azoto aplicadas

Em efluente de suinicultura, com teores em N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 134,4 ± 1,6 mg L<sup>-1</sup> (CQO de 826 ± 16 mg L<sup>-1</sup> e CBO<sub>5</sub> de 600 ± 15 mg L<sup>-1</sup>), Liao *et al.*, (2003) observaram que esta concentração de azoto amoniacal interferiu com o crescimento da planta, embora as eficiências de remoção tenham sido de 20, 64 e 68 e %, respectivamente para o azoto amoniacal, CQO e CBO<sub>5</sub>, inferiores às referidas por Kantawanichkul *et al.*, (1999). Em estudos efectuados na China por Liao, (2000) *in* Truong e Hart, (2001) constatou-se que teores de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 390 mg L<sup>-1</sup> e CQO de 2800 mg L<sup>-1</sup> não afectaram o crescimento da planta e as eficiências de remoção de 20 e 64 % de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e CQO foram similares às obtidas por Liao *et al.*, (2003).

A *Vetiveria zizanioides* apresenta um crescimento rápido e em ambientes tropicais, quentes e húmidos, pode produzir teores em biomassa matéria seca de 100 a 132 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>. A esta taxa de produção corresponde uma assimilação de azoto e fósforo até 1920 kg N ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> e 198 kg P ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>. Para cargas de azoto aplicadas até 6 t N ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> não foram notado efeitos nefastos no crescimento da planta, tendo estabilizado o seu crescimento a partir deste valor, embora tenha sido possível aplicar cargas até 10 t N ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>. Relativamente ao fósforo, a planta cresce bem com cargas deste nutriente até 250 kg P ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, mas é possível utilizar cargas até 1000 kg P ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> (Smeal e Truong, 2001, Smeal *et al.*, 2003).

Devido às suas características morfológicas, extenso sistema radicular e crescimento na vertical, capacidade de viver em condições de alagamento e porque tem um ciclo de vida, em que não morre durante o ano, é utilizada em sistemas de tratamento hidropónico, tipo jangada flutuante, no tratamento de efluentes de suinicultura *in situ*, Figura 9 (Truong *et al.*, 2008).



**Figura 9- Sistema de tratamento de efluentes, com *Vetiveria zizanioides* em condições hidropónicas (Fonte: Truong *et al.*, 2008).**

#### **1.2.3.2.4 Funções desempenhadas pelas plantas em ZHA**

Estas plantas estão morfológicamente adaptadas para viverem em solos alagados, possuem canais de ar internos (aerênquimas) nos caules e folhas que transportam oxigénio e permitem a libertação de vapor de água, metano e dióxido de carbono para as raízes e rizomas.

O sistema de espaços intercelulares está em comunicação com o ar atmosférico, por meio de estomas, situados nas folhas e nos caules emersos. Este tecido permite o desenvolvimento de plantas em terrenos encharcados, sem sofrerem asfixia radicular. A libertação do oxigénio faz-se essencialmente através da extremidade das raízes (Brix, 2003), proporcionando alternância de zonas aeróbias com anaeróbias e anóxicas (Figura 10) (Stottmesiter *et al.*, 2003, Brix, 1997). Esta alternância permite que nas zonas aeróbias ocorra a nitrificação e o nitrato seja difundido para as microzonas anaeróbias do solo, onde ocorre a desnitrificação (Kadlec e Wallace, 2008).

Dos seus órgãos superiores até às raízes, o potencial redox varia, associado ao desenvolvimento de formas de vida distintas, que permitem a ocorrência de diversos processos microbianos. As plantas desempenham um papel fundamental para os

microrganismos uma vez que possuem um sistema radicular denso, criando condições para a sua fixação e, transportando o ar atmosférico. Contudo as plantas não são o único veículo de transporte de oxigénio nas ZHA, dado que a sua entrada nos leitos também pode ocorrer através da convecção e a difusão atmosférica (Cooper, 2005, Kayser e Kunst, 2005, Brix, 1994).

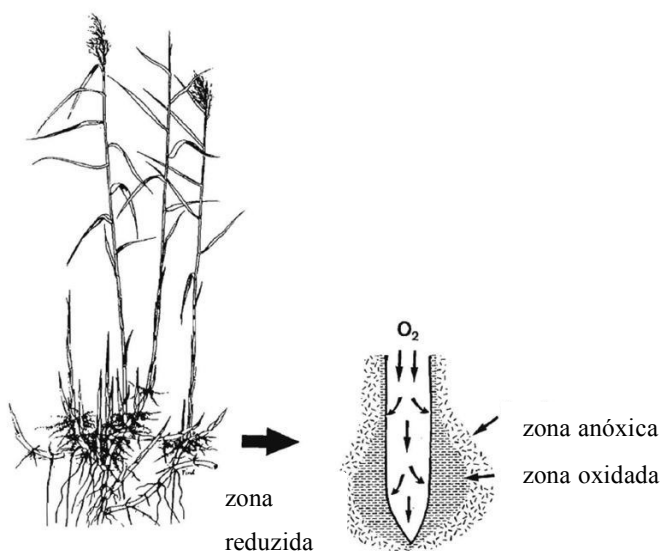


Figura 10- Fluxo de  $O_2$  em raiz de *Phragmites* sp. (adaptado de Brix, 2003).

A presença de vegetação distribui e reduz a velocidade da água o que melhora as condições para a sedimentação dos SST, reduz o risco de erosão e resuspensão e aumenta o tempo de contacto entre a água e a área superficial das plantas. Nos leitos de escoamento vertical contribui ainda para a diminuição de colmatação do substrato. A manutenção da condutividade hidráulica do leito é também atribuída ao contínuo crescimento de raízes e rizomas das plantas que promove o espaçamento no material do substrato abrindo caminhos para a passagem do efluente. A morte de alguns sistemas radiculares e a sua permanência no leito podem contribuir igualmente para o aumento da condutividade hidráulica do leito (Brix, 1997).

As plantas assimilam nutrientes, excretam exudados devendo também ser resistentes aos potenciais efeitos de toxicidade do efluente e da sua variabilidade. As plantas possuem a capacidade de excretar enzimas para o substrato alterando a actividade enzimática do solo, podendo interferir com os processos de remoção de azoto (Kong *et al.*, 2009, Singh e Kumar, 2008). Zhang *et al.*, (2010) verificaram que a actividade da enzima *nitrato reductase* era significativamente maior em solos com plantas,

comparativamente a solos sem plantas. Nos processos de desnitrificação os exsudados, juntamente com biomassa proveniente da morte das plantas podem contribuir para um acréscimo do teor em carbono necessário para as bactérias heterotróficas desnitrificantes (Bastviken *et al.*, 2005; Bastviken *et al.*, 2009; Songliu *et al.*, 2009).

A selecção do tipo de planta a utilizar é um passo bastante importante pois esta deve ter capacidade de sobreviver às condições operatórias e à qualidade da água residual a tratar, considerando que nos efluentes podem estar substâncias tóxicas, por exemplo os metais pesados. Também o azoto amoniacal em concentrações muito elevadas é referido como sendo tóxico para as plantas, adiante retomaremos este assunto.

No tratamento de efluentes de suinicultura as plantas mais utilizadas são o *Scirpus*, a *Typha* e o *Juncus* (Hunt e Poach, 2001). A possibilidade de utilização de soja (*Glycine max*) e arroz (*Oryza sativa*) na remoção de compostos de azoto foi abordada por Szögi *et al.*, (2000).

#### **1.2.3.2.5 Microrganismos**

A comunidades microbiana, essencialmente bactérias e fungos, é responsável por grande parte da remoção de MO, azoto e fósforo nas ZHAs (Kadlec e Knight, 1996). Nas raízes e rizomas das plantas ou no material de enchimento desenvolvem-se de um modo diversificado em biofilme, pois a presença das plantas permite a existência de gradientes de oxigénio e a alternância de microzonas com diferentes estados de oxigenação (Kadlec e Wallace, 2008). A sua actividade depende de numerosos factores, entre eles a temperatura, o valor de pH, as condições de oxigenação, presença de MO, macro e micronutrientes, etc. O efeito de cada um destes factores sobre a comunidade microbiana depende dos microrganismos que estão presentes no meio.

Em geral, os microrganismos são classificados em dois grandes grupos relativos às necessidades energéticas e nutricionais: os autotróficos e os heterotróficos. Os primeiros sintetizam substâncias orgânicas a partir de substratos inorgânicos (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Já os heterotróficos requerem substratos orgânicos para retirar a energia necessária ao seu metabolismo (Metcalf & Eddy, 2003).

Os processos microbianos que ocorrem nas ZHA incluem um conjunto de reacções de hidrólise enzimática de grandes moléculas orgânicas noutras mais pequenas e de fácil degradação ou a síntese de compostos orgânicos (Kadlec e Knight, 1996), sendo

que algumas destas enzimas são produzidas pelos microrganismos que existem no biofilme.

#### **1.2.4 Mecanismos de remoção de contaminantes em ZHA**

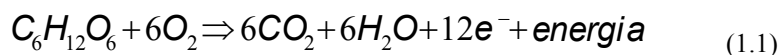
Este trabalho incide sobre o estudo dos mecanismos de remoção de azoto e é essencialmente sobre eles que iremos falar neste ponto, no entanto nas ZHA é possível remover outras substâncias presentes nos efluentes, como por exemplo, MO, sólidos em suspensão, fósforo, metais pesados, etc. Muito genericamente podemos referir que a sua remoção pode ocorrer através de operações e processos físicos, químicos e biológicos.

A remoção de sólidos suspensos presentes no efluente ocorre essencialmente através de mecanismos físicos, a sedimentação, que permite também que alguma MO particulada fique retida no interior do leito. Nos processos químicos podemos incluir a adsorção e a precipitação, de bastante interesse na remoção de fósforo e metais dissolvidos. Dos processos biológicos principais é de referir a degradação e assimilação da MO pela comunidade microbiana presente. Estes mecanismos participam na remoção da maioria das substâncias presentes em águas residuais, sendo especialmente relevantes na degradação da MO e compostos de azoto, como veremos adiante. Porque nas ZHA existem sempre compostos de carbono, alguns provenientes dos exudados das plantas e do decaimento da sua biomassa, a remoção destes compostos é abordada resumidamente.

##### **1.2.4.1 Remoção de compostos orgânicos**

Os parâmetros mais utilizados para traduzir, em termos de quantidade, a MO de uma água residual são a carência química de oxigénio (CQO), a carência bioquímica em oxigénio (CBO) e o carbono orgânico total (COT).

Os processos identificados para a remoção dos compostos orgânicos são a volatilização, oxidação fotoquímica, sedimentação, sorção e degradação microbiana (fermentação e respiração aeróbia e anaeróbia). O consumo de MO por parte das plantas é negligenciável quando comparado com a degradação biológica. A oxidação aeróbia da MO solúvel é efectuada por bactérias aeróbias heterotróficas para obterem a energia necessária à produção de novas células. O metabolismo bacteriano aeróbio é constituído por três fases: oxidação (decomposição), síntese (assimilação) e respiração endógena (autooxidação). A reacção global que traduz o processo é apresentada na Eq. (1.1).

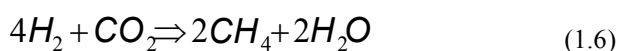


O fornecimento insuficiente de oxigénio a este grupo de bactérias vai reduzir a eficiência do processo, mas caso o oxigénio disponível não seja limitante a degradação aeróbia será governada pela quantidade de MO disponível para os microrganismos.

A degradação anaeróbia de substratos orgânicos é um processo de várias etapas que ocorre nas zonas húmidas na ausência de oxigénio dissolvido. O processo pode ser levado a cabo por bactérias heterotróficas estritamente anaeróbias ou facultativas (Vymazal, 2001a). Na primeira fase, denominada fermentação, diversos grupos de bactérias anaeróbias (facultativas ou obrigatórias) hidrolisam a MO até à formação de ácidos orgânicos (Eq. 1.2 e 1.3), álcoois (Eq. 1.4), aldeídos e outras substâncias, como  $CO_2$  e  $H_2$  (Vymazal, 2001a).



Numa segunda fase, dois grupos de bactérias estritamente anaeróbias convertem os produtos finais da fermentação em substrato para as suas actividades metabólicas. Os grupos são compostos de bactérias metanogénicas propriamente ditas, (Eq. 1.5 e 1.6), e bactérias sulfato redutoras (Eq. 1.7).



As bactérias fermentativas (ou produtoras de ácido) possuem uma boa adaptabilidade geral ao meio, mas as metanogénicas, mais sensíveis, operam apenas entre valores de pH de 6,5 a 7,5.

#### 1.2.4.2 Remoção de azoto em ZHA

As formas químicas mais importantes de azoto presentes nos efluentes são amónio ( $NH_4^+$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), amoníaco ( $NH_3$ ), óxido nítrico (NO), óxido nitroso ( $N_2O$ ) e azoto gasoso ( $N_2$ ). O azoto encontra-se também ligado a átomos de carbono ou outros, designado genericamente por azoto orgânico. A conversão destas substâncias,

umas nas outras, ou a sua eliminação ocorre através de uma série de operações unitárias e processos químicos e biológicos.

Em termos gerais, o azoto orgânico é convertido em amónio, posteriormente oxidado a nitrato e este pode ser desnitrificado e convertido a azoto molecular ou outros subprodutos (Figura 11). Existem outros processos bem documentados na literatura e que podem contribuir para a eliminação de compostos azotados, nomeadamente a assimilação pelas plantas e microrganismos, adsorção de amónio e oxidação anaeróbia de azoto amoniacal, dito anammox (Vymazal, 2007; Kadlec e Wallace, 2008).

Algumas destas transformações bioquímicas necessitam de energia proveniente, na maior parte dos casos, de reacções que envolvem o carbono; noutras reacções os compostos de azoto libertam energia que é usada pelos microrganismos para a sua síntese celular e crescimento. Todas estas reacções são necessárias para o bom desempenho das ZHA (Vymazal, 2007).

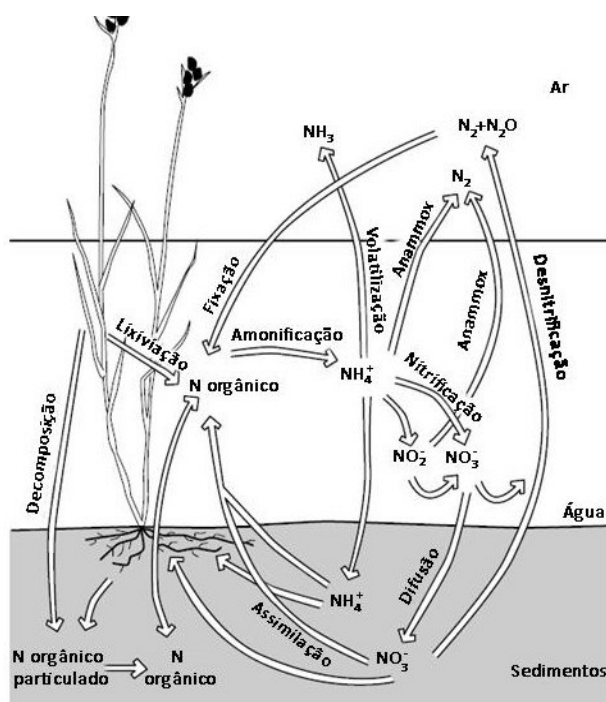


Figura 11- Ciclo do azoto numa ZHA (adaptado de Kadlec e Wallace, 2008).

#### 1.2.4.2.1 Adsorção/desadsorção na matriz do substrato

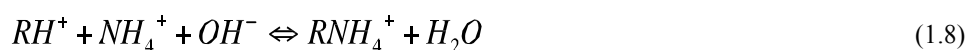
O azoto amoniacal pode ser removido de uma solução através de reacções de troca catiónica com os sedimentos inorgânicos ou com o solo (Lee *et al.*, 2009). O nitrato e o nitrito não se conseguem ligar à matriz do substrato mas o azoto amoniacal tem a



capacidade de ser adsorvido em solos orgânicos e inorgânicos. Dado que possui carga positiva pode ser trocado com outros iões do substrato, através de mecanismos de troca iónica. As forças de ligação entre o azoto amoniacal e o substrato são fracas, pelo que com bastante facilidade se rompem e o azoto amoniacal pode ser desadsorvido, desde que as condições químicas do meio envolvente o permitam (*e.g.* diminuição da concentração de azoto amoniacal na coluna de água) (Vymazal, 2007; Kadlec e Wallace, 2008; Reddy e DeLaune, 2008). Os sítios activos do substrato podem ficar saturados se as concentrações de amónio forem elevadas.

O azoto amoniacal é geralmente adsorvido por troca iónica na presença de argila, e quimioadsorvidas pelas substâncias húmicas ou fixado dentro de uma rede cristalina. Todos estes mecanismos podem ocorrer em simultâneo. A velocidade e extensão destas reacções dependem do tipo e quantidade de argila, condições de alagamento, quantidade e natureza da MO do substrato, idade da ZHA e tipo de vegetação (Vymazal, 2007).

A selecção da matriz do substrato deve ter em conta a sua capacidade de adsorção de azoto amoniacal. Os zeólitos possuem uma capacidade de adsorção superior às areias e, os sedimentos orgânicos e a turfa possuem uma capacidade de adsorção intermediária entre as areias e os zeólitos (Kadlec e Wallace, 2008). A adsorção do azoto amoniacal pode ser traduzida pela Eq. 1.8, em que R representa o ligando do substrato.

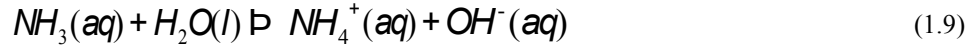


O ião  $H^+$  é substituído pelo azoto amoniacal, mas outros catiões da solução ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ) também se podem ligar ao substrato, diminuindo a quantidade de azoto adsorvido (Kadlec e Wallace, 2008). Em condições anaeróbias podem estar presentes outros iões,  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ , com possibilidade de se ligarem ao substrato, competindo com o azoto amoniacal pelos sítios de ligação. A concentração de azoto na massa de água e as condições de arejamento são alguns dos factores que podem condicionar a adsorção do azoto amoniacal.

#### **1.2.4.2.2 Volatilização de amónio**

O azoto amoniacal, em solução aquosa, encontra-se em equilíbrio com o amoníaco (Eq. 1.9). O equilíbrio químico pode ser deslocado no sentido directo ou inverso, desde que ocorram variações de alguns factores, *e.g.* temperatura, pH do meio, etc. Assim,

quando o pH da solução aumenta, o equilíbrio é deslocado no sentido inverso, aumentando a concentração de amoníaco e pode ocorrer a sua volatilização.



$$K_{eq} = 1,8 \times 10^{-5}, \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Atendendo à Eq. de ionização da água (Eq. 2.10) e respectiva constante de ionização  $K_w$ :



$$K_w = 1,0 \times 10^{-14}, \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

assumindo que o azoto total é :

$$Nt = [NH_4^+](aq) + [NH_3](aq)$$

a fracção de amoníaco na água pode ser calculada pela Eq. 1.11 (Pano e Middlebrooks, 1982 in Caicedo *et al.*, 2000 ),

$$\log K_{eq} = 0,09018 - \frac{272,992}{T + 273,16} - pH \quad (1.11)$$

sendo

$$\%NH_3 = \frac{100}{1 + 10^{(pK_{eq} - pH)}}$$

A pH próximo de 7 e T a 25°C, a forma não ionizada (amoníaco) é só de 0,6%, mas quando o pH aumenta para 9,5 e T para 30°C, a percentagem de amoníaco aumenta consideravelmente para 72% (Kadlec e Wallace, 2008). A volatilização de  $NH_3$  é pouco significativa, quando os valores de pH do meio estiverem abaixo de 7,5 (Vymazal, 2005). É um processo indesejável devido à poluição atmosférica, terrestres e aquática que a sua deposição pode causar. Alguns dos processos biológicos que ocorrem no interior de uma ZHA e que aumentam o pH, a desnitrificação, podem contribuir para deslocar o equilíbrio químico (Eq. 1.9) no sentido inverso e aumentar o teor em amoníaco na solução (Reddy e DeLaune, 2008).

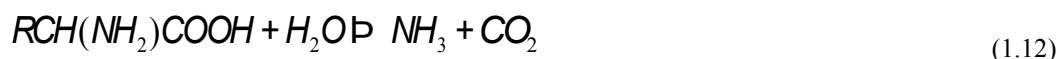
Quando a concentração de amoníaco é superior a 0,2 mg L<sup>-1</sup> provoca efeitos de toxicidade nos peixes e outras formas de vida aquática (Kadlec e Wallace, 2008) e o excesso de azoto amoniacal pode provocar efeitos fitotóxicos nas plantas presentes nas ZHA, dependendo no entanto do tipo de planta e das condições operatórias, como poderemos observar mais adiante na discussão dos resultados.

Segundo Poach *et al.*, (2002), nos efluentes de suinicultura o teor em azoto amoniacal é bastante elevado assim, se o pH do meio for superior a 7, a volatilização

pode contribuir para a remoção de 7 a 16% para a remoção de azoto amoniacal, quando as cargas de azoto total aplicadas aos leitos variaram de 17 a 55 kg ha<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>.

#### 1.2.4.2.3 Mineralização de azoto (Amonificação)

Amonificação representa a conversão das diversas formas de azoto orgânico em amoníaco, é a primeira etapa da mineralização azoto orgânico (Eq. 1.12), este processo dá-se em condições aeróbias e anaeróbias.



As taxas de mineralização são mais rápidas em zonas aeróbias e decrescem em zonas facultativas e anaeróbias (Vymazal, (2007); Reddy e DeLaune, (2008)). A amonificação pode ocorrer no interior ou exterior das células microbianas, devido à acção das enzimas que actuam sobre as proteínas, os ácidos nucleicos e ureia (Kadlec e Wallace, 2008). A taxa de amonificação depende da temperatura, do pH, da razão C/N e nutrientes existentes no sistema (Vymazal, 2007), potencial redox (Reddy e DeLaune, 2008). Os valores óptimos de pH, para que o processo ocorra, variam entre 6,5 e 8,5 e a temperatura entre 40 a 60 °C (Vymazal, 2007).

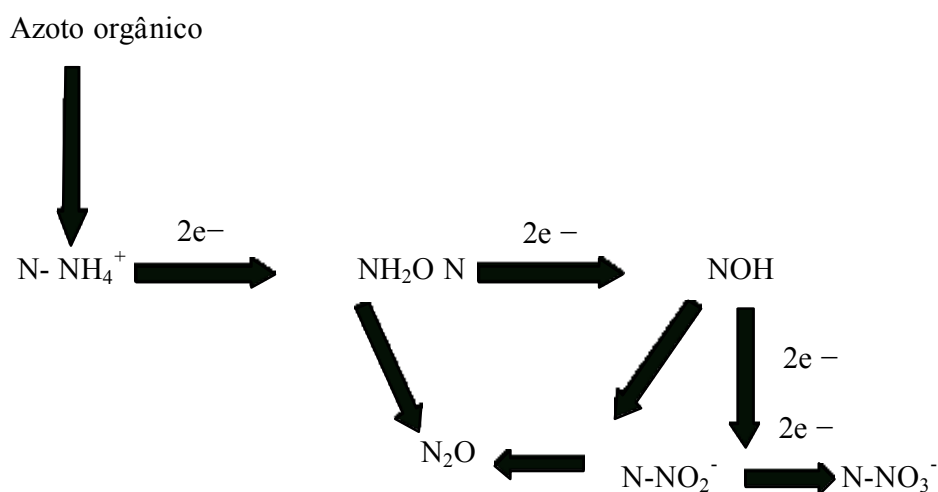
#### 1.2.4.2.4 Nitrificação

A nitrificação é o principal mecanismo de diminuição do teor em azoto amoniacal numa ZHA. É mediada por bactérias aeróbias quimioautotróficas, as *Nitrosomas* e as *Nitrobacter*, sendo actualmente referida a ocorrência de nitrificação heterotrófica, dado que foram identificadas bactérias heterotróficas nitrificantes (*Paracoccus denitrificans* e *Pseudomonas putida*) (Kadlec e Wallace, (2008); Reddy e DeLaune, (2008)). As bactérias nitrificantes obtêm energia através da oxidação de amónio e/ou nitrito, sendo o dióxido de carbono utilizado como fonte de carbono para a síntese de novas células (Vymazal, 2007). A nitrificação ocorre na presença de oxigénio, sendo consumidos 4,3 g O<sub>2</sub> /g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Metcalf & Eddy, 2003).

A oxidação do azoto amoniacal a nitrato dá-se em duas etapas necessitando de bastante oxigénio disponível. Quando os teores de oxigénio são baixos, a primeira etapa de nitrificação, que tem como produto final o nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e como produtos intermédios a hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH) e o nitrosil (NOH), pode ser interrompida produzindo o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) em vez de nitrato (Figura 12) (Tanner *et al.*, (2002); Bothe *et al.*, (2000);

Reddy e DeLaune, (2008)). Na primeira etapa, nitritação, o  $\text{NH}_4^+$  é convertido a nitrito pelas bactérias oxidantes de amónio. Na segunda etapa, nitrificação, o nitrito é convertido para nitrato por acção das bactérias que oxidam o nitrito (Faulwetter *et al.*, 2009).

A nitrificação é influenciada pela temperatura, pH, alcalinidade da água, características da população microbiana presente, concentrações de azoto amoniacal, oxigénio dissolvido e potencial redox (Reddy e DeLaune, 2008). A nitrificação ocorre entre temperaturas de 4°C e 40°C, sendo os valores óptimos entre 15 °C e 30 °C (Vymazal, (2007). Neste processo é consumida uma grande quantidade de alcalinidade, aproximadamente 8,64 mg  $\text{HCO}_3^-/\text{mg NH}_4^+$  oxidado, pelo que em geral, ocorre a diminuição de pH (Vymazal, 2007).



**Figura 12- Oxidação do azoto amoniacal a nitrato, e respectivos compostos intermédios; formação de  $\text{N}_2\text{O}$  quando o oxigénio é limitante (adaptado de Reddy e DeLaune, 2008).**

A razão  $\text{CBO}_5/\text{Nkj}$  na alimentação do processo tem influência na dinâmica das populações de nitrificantes e de organismos autotróficos na ZHA. A multiplicação da população de microrganismos presentes está relacionada com a manutenção da razão carbono orgânico/azoto (C/N) a níveis tão reduzidos quanto possíveis. Uma alta razão C/N retarda a acumulação das bactérias nitrificantes o que leva a que o tempo necessário para a etapa de oxidação do azoto amoniacal a nitrato aumente consideravelmente. Para rácios  $\text{CBO}_5/\text{Nkj}$  entre 1 e 3, estima-se que a fracção de microrganismos nitrificantes varie entre 0,21 e 0,083, limite para ocorrer o óptimo de nitrificação (Metcalf e Eddy, 2003).

#### 1.2.4.2.5 Desnitrificação

A desnitrificação é o processo biológico através do qual o azoto nítrico pode ser convertido a  $N_2$  através de uma série de reacções, em que alguns dos compostos intermédios são o nitrito ( $NO_2^-$ ) e o óxido nitroso ( $N_2O$ ) (Figura 13) (Kadlec e Wallace, 2008; Vymazal, 2007). Podemos destacar a troca iónica, osmose inversa, electródialise e adsorção, como algumas das operações e processos físico-químicos a que se pode recorrer para a remoção do nitrato presente numa água (Chatterjee e Woo, 2009). Estas tecnologias apesar de fiáveis, são bastante caras e algumas delas produzem sub-produtos de difícil tratamento e deposição (Ayyasamy *et al.*, 2009).

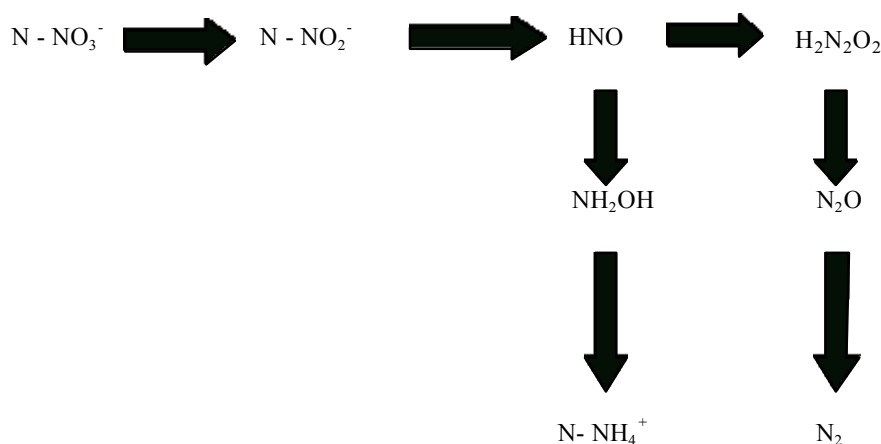


Figura 13- Desnitrificação em ZHA (adaptado Reddy e DeLaune, 2008).

A desnitrificação é um processo mediado por bactérias facultativas heterotróficas. Alguns destes microrganismos são organotróficos, quimiolitotróficos, fotolitotróficos, diazotróficos e “archaea”, entre outros. Na ausência de oxigénio, estas bactérias possuem a capacidade de utilizar nitrato, nitrito e óxidos de azoto, como aceitadores de electrões durante a respiração celular (Metcalf & Eddy, 2003). Este processo é efectuado através de reacções sequenciais, na presença de enzimas, nomeadamente as reductases do azoto. Cada etapa da desnitrificação é catalisada por uma enzima distinta (*nitrato reductase*, *óxido nítrico reductase* e *óxido nitroso reductase*) que efectuem a transferência de electrões da cadeia transportadora para cada um dos compostos intermédios (Reddy e DeLaune, 2008).

Nas ZHA a desnitrificação é descrita como um processo biológico passível de ser afectada por imensos factores, temperatura, disponibilidade de oxigénio, potencial redox,

pH, concentração de nitrato e nitrito, teor de carbono orgânico, espécie de planta presente na ZHA, condições hidráulicas de alimentação dos leitos (humidade do solo, material do substrato, condições de alagamento e temperatura (Kozub e Lier, 1999; Sirivedhin e Gray, 2006; Songliu *et al.*, 2009, Greenan *et al.*, 2006, Lin *et al.*, 2007). Um dos factores importantes no controlo da desnitrificação é o potencial redox do meio (Seo e DeLaune, 2010), esta ocorre entre 100 e 350 mV (Vymazal, 2007). O pH ideal para que o processo ocorra será entre 6-8 (Paul e Clark, 1996 *in* Vymazal, 2007), diminuindo a actividade microbiana até pH de 5. A desnitrificação torna-se insignificante se o pH desce abaixo de 4 (Vymazal, 2007).

Tradicionalmente a desnitrificação é conhecida por ser um processo biológico anaeróbio e se a concentração de oxigénio dissolvido for superior a 1 mg L<sup>-1</sup> pode inibir o processo (Metcalf & Eddy, 2003). Mas foi observada a ocorrência de desnitrificação na presença de oxigénio dissolvido, com concentrações de 0,3 a 1,5 mg L<sup>-1</sup> em sistemas de biomassa fixa e suspensa (EPA, 1993 *in* Kadlec e Wallace, 2008) e também em sistemas de lamas activadas (Bernat e Wojnowska-Baryla, 2007). As bactérias, nitrificantes heterotróficas, são capazes de utilizar simultaneamente o oxigénio, nitrito ou o nitrato como aceitador de electrões. Podem também sofrer interferência praticamente dos mesmos parâmetros que o processo anaeróbio (disponibilidade de oxigénio, teor de carbono orgânico, temperatura, pH (Bernat e Wojnowska-Baryla, 2007; Kim *et al.*, 2008), adiante retomaremos a desnitrificação aeróbia.

Nas ZHA há um gradiente de oxigénio, entre a superfície e os sedimentos, associado à alternância de zonas com diferentes estados de oxigenação nas proximidades das raízes das plantas que permite que nas zonas aeróbias ocorra a nitrificação e que o nitrato seja difundido para as microzonas anaeróbias do solo para ser desnitrificado. Assim, não é necessário que exista uma quantidade muito baixa de oxigénio dissolvido para que ocorra a desnitrificação (Kadlec, 2010). Kim *et al.*, (2008) referem a existência de bactérias desnitrificantes em canais, lagoas, solos e sistemas de lamas activadas. Estas bactérias podem utilizar em simultâneo o oxigénio e o nitrito como aceptadores de electrões.

A gama de concentrações de oxigénio que permite a desnitrificação depende do tipo de microrganismos. Kim *et al.*, (2008) num sistema de lamas activadas, trabalharam com *Pseudomonas putida* AD-21, constataram que estes microrganismos toleravam

concentrações de oxigénio dissolvido entre 5,0 e 6,0 mg L<sup>-1</sup>. Huang e Tseng, (2001) constataram que concentrações de oxigénio dissolvido superiores a 5,0 mg L<sup>-1</sup> inibiam a actividade dos microrganismos presentes (culturas de *C diversus*).

A desnitrificação pode ser influenciada positivamente pelo aumento de carga hidráulica (Ch) porque aumenta a carga mássica de nitrato que é fornecida aos microrganismos (Kadlec, 2005). Outros autores referem que o aumento de Ch implica o aumento da oxigenação e também a resuspensão de substâncias orgânicas, diminuindo o teor de carbono disponível (Spieles e Mitsch, 1999), diminuindo a desnitrificação. Não há grande consenso no que concerne ao aumento da Ch na eficiência de remoção de nitrato. Lin *et al.*, (2008), em sistemas com escoamento em superfície livre (FS) e sub-superficial (FSS), verificaram que o aumento da Ch até 120 L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e 70 L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectivamente para FS e FSS, aumentava a eficiência de remoção de nitrato e que a partir destes valores o aumento de Ch conduzia a uma diminuição de eficiência de remoção em ambos os sistemas. Bastviken *et al.*, (2009), não obtiveram diferenças significativas, quando utilizam duas Ch diferentes de 130 e 390 L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, em sistemas com escoamento em superfície livre (FS).

As bactérias desnitrificantes são heterotróficas e necessitam de carbono, geralmente presente no afluente a tratar. No caso de serem águas com baixos teores de MO biodegradável, pode ser necessário efectuar a adição de carbono externo, nomeadamente glucose, acetato de sódio, metanol, amido, celulose, material das plantas e palha de trigo (Sirivedhin e Gray, 2006; Ingersoll e Baker, 1998; Robins *et al.*, 2000 in Songliu *et al.*, 2009). O fornecimento externo de carbono pode contribuir para a diminuição do teor em oxigénio presente, favorecendo indirectamente a desnitrificação, devido ao abaixamento dos teores em oxigénio dissolvido (Nielsen *et al.*, 1990 in Bastviken *et al.*, 2005). Em ambiente de ZHA o carbono pode ser proveniente do afluente a tratar, do solo, dos exsudados das plantas ou do decaimento da biomassa vegetal e microbiana.

A desnitrificação, nas ZHA, pode ser bastante influenciada pelas plantas que a habitam, dado que estas fornecem grande parte do carbono, senão todo o necessário para que o processo ocorra e também porque servem de suporte aos microrganismos presentes (Bastviken *et al.*, 2005, 2009). Apesar de as plantas efectuarem o transporte de oxigénio para o interior dos leitos, a existência de microzonas, com estados de oxidação distintos,

permitem que ocorram as reacções de desnitrificação (Kadlec e Wallace, 2008). Para que a MO que constitui os tecidos das plantas possa ser utilizada pelos microrganismos é necessário que seja facilmente biodegradável, o que varia com a espécie de planta. Plantas com baixo teor em lenhina (lenhina ou celulose) são de mais fácil degradação e disponibilizam teores mais elevados de carbono para o afluente (Hume *et al.*, 2002).

A importância das plantas no processo de desnitrificação reveste-se de alguma controvérsia, alguns autores referem que desempenham um papel de extrema importância, outros referem que o transporte, pelas plantas, de oxigénio para o interior dos leitos diminui a taxa de desnitrificação. Gebremariam e Beutel (2008) compararam a desnitrificação, num sistema plantado com *Typha sp.* e *Scirpus sp.*, e observaram que a remoção de nitrato foi mais elevada no sistema plantado com *Typha*. Com esta planta os valores de oxigénio dissolvido, medidos na coluna de água, foram inferiores a  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  enquanto que foram superiores,  $0,5$  e  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , para o *Scirpus*. Segundo Bastviken *et al.*, (2009) a presença das plantas é benéfica para o processo de desnitrificação porque além de fornecerem carbono para as bactérias desnitrificantes e local para se fixarem, produzem detritos vegetais cujo consumo por parte da comunidade microbiana presente conduz à diminuição do oxigénio dissolvido.

A desnitrificação também pode ser efectuada por microrganismos autotróficos. Utilizam substâncias inorgânicas como fonte de energia (dadores de electrões) e dióxido de carbono como fonte de carbono (Ghafari *et al.*, 2008). As bactérias *Thiobacillus denitrificans* podem efectuar a redução de nitrato a azoto molecular, oxidando o enxofre elementar (S) ou outros compostos reduzidos de enxofre, nomeadamente sulfureto ( $\text{S}^{2-}$ ), tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) ou sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) (Kadlec e Wallace, 2008).

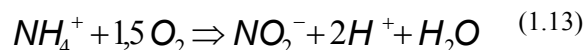
O nitrato também pode ser removido da coluna de água através da sua redução para azoto amoniacal. Ocorre em solos anaeróbios, quando os valores de potencial redox são negativos ( $<-100\text{mV}$ ) e a quantidade de compostos de carbono bastante elevada. Neste processo o nitrato actua como aceitador de electrões, cedidos durante a oxidação da MO (Reddy e DeLaune, 2008).

#### **1.2.4.2.6 Oxidação anaeróbia de azoto amoniacal**

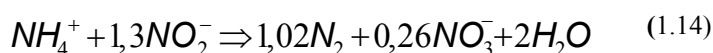
A remoção de azoto amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) pode ainda ocorrer através da sua reacção, em condições anóxicas, com o ião nitrito. Este tipo de reacção é conhecida por oxidação



anaeróbia do amónio, Anammox, o produto final desta reacção é o azoto molecular (van Loodstrecht e Jetten, 1998). O nitrito utilizado pelas bactérias pode ser originado a partir de uma nitrificação interrompida (sem formação de nitrato, *Eq. 1.13*) ou adicionado ao processo (Third *et al.*, 2001, Sun e Austin, 2006).



O nitrito pode ser utilizado pelas bactérias anammox “planctomycete” que em anaerobiose oxidam o azoto amoniacal utilizando o nitrito como o principal aceitador de electrões (*Eq. 1.14*).



O processo necessita de algum oxigénio (1,9 g O<sub>2</sub> /1,0 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) para a formação de nitrito e crescimento microbiano, mas muito menos que a nitrificação convencional (Sliekers *et al.*, 2002). Nas ZHA é possível a ocorrência de nitrificação seguida da oxidação anaeróbia do azoto amoniacal no interior dos leitos. O processo que permite a existência no mesmo reactor de bactérias que efectuem a oxidação anaeróbia de azoto amoniacal, com bactérias que convertem o nitrito a azoto molecular é denominado CANON (Completely Autotrophic Nitrogen -removal Over Nitrite) (Third *et al.*, 2001), e pode ser traduzido pela *Eq. 1.15*.



Sun e Austin (2007) constataram a possibilidade de remover azoto amoniacal em condições limitadas de oxigénio, num sistema com escoamento vertical e baixas concentrações de MO.

#### 1.2.4.2.7 Assimilação de azoto pelas plantas

As plantas existentes nas ZHA requerem nutrientes para o seu crescimento e reprodução, a forma de incorporação do azoto na biomassa é a assimilação. Trata-se de uma variedade de processos biológicos que convertem formas inorgânicas do azoto a compostos orgânicos, os quais servem de reserva para as células e tecidos das plantas (Vymazal, 2007).

As duas formas de azoto geralmente utilizadas são o azoto amoniacal e o nitrato. Porém, por questões energéticas, o azoto amoniacal é mais facilmente assimilado que o

nitrato, pelo que é a forma preferida por muitas espécies de plantas (Miller e Cramer, 2005). Isto não invalida que o nitrato não seja assimilado, pois quando esta é a forma que predomina será então utilizado como fonte de azoto assimilável (Munzarová *et al.*, 2006).

As plantas necessitam de azoto durante todo o seu ciclo de vida, a sua concentração nas plantas, presentes nas ZHA, dependem do tipo de planta, da forma química em que o azoto se encontra no meio, das condições operatórias, entre outros. O azoto pode encontrar-se nas folhas, grãos, tecidos e raízes de plantas, faz parte da constituição química dos aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos (DNA e RNA), clorofila, etc. Devido à sua localização nas células, algumas destas moléculas podem ter funções importantes, nomeadamente de catalisador biológico, actividade fotossintética, transcrição da informação genética e função estrutural (Taiz e Zeiger, 2002).

Deficiência no teor em azoto inibe o crescimento das plantas e, se tal persistir, podem tornar-se amarelas, especialmente as folhas mais velhas, próximas da base e ocorrer a desintegração dos cloroplastos e a perda de clorofila. As plantas ficam todas amarelas ou acastanhadas. Quando a carência de azoto é um processo lento, as plantas podem ficar com os caules mais lenhosos, devido ao excesso de açúcares, não utilizados para a síntese dos aminoácidos e proteínas. Contudo, estes açúcares podem ser usados na síntese das antocianinas, conduzindo a um aumento deste pigmento em plantas deficitárias em azoto. Estas plantas podem então apresentar uma cor púrpura nas folhas, pecíolo e caule (Taiz e Zeiger, 2002). Quando em excesso, ocorrem desenvolvimentos vegetativos luxuriantes que se traduzem por desequilíbrios nutritivos, devido à facilidade com que as plantas absorvem azoto para além das suas necessidades metabólicas, com consequências negativas na produção final.

As plantas que vivem em solos ácidos ou alagados, onde o azoto amoniacal é a forma de azoto predominante, com taxas de assimilação elevadas, apresentam um crescimento bastante vigoroso. No entanto, quando  $\text{NH}_4^+$  é utilizado como fonte exclusiva de azoto, em concentrações elevadas, torna-se tóxico e diminui o crescimento das plantas. Os sintomas de toxicidade incluem clorose das folhas, supressão de crescimento, alteração da morfologia da raiz, diminuição da fotossíntese, desequilíbrio iónico nas células e alteração dos constituintes celulares (*e.g.* aminoácidos e açúcares) (Britto e Kronzucker, 2002). Apesar dos graves problemas causados pelo excesso de azoto amoniacal nas plantas, as causas e os mecanismos envolvidos na toxicidade do

amónio em plantas, estão longe serem totalmente compreendidos, embora vários mecanismos tenham sido sugeridos por diversos autores. Alguns dos mecanismos propostos para a toxicidade pelo azoto amoniacal englobam a remoção de protões associada com a assimilação de  $\text{NH}_4^+$ , alteração do pH do citosol, deslocamento de cationes cruciais, tais como  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , mudanças no estado dos hidratos de carbono nas plantas e o desacoplamento da fotofosforilação (Kronzucker *et al.*, 2001). Teores elevados de azoto amoniacal podem inibir o crescimento ou, mesmo conduzir à morte das várias espécies de plantas. A toxicidade do azoto amoniacal em solução depende do tipo de planta, da composição do afluente e da temperatura. Jampeetong e Brix, (2009) em estudos efectuados com *Salvinia natans* observaram que a plantam apresentou boas taxas de crescimento em soluções de concentração de 5 mM ( $70 \text{ mg L}^{-1}$ ) de  $\text{N-NH}_4^+$ , e quando a concentração aumentou para 15 mM ( $210 \text{ mg L}^{-1}$ ) de  $\text{N-NH}_4^+$ , as partes velhas das plantas morreram, mas ainda houve produção de folhas novas, embora tenham apresentado reduzidas taxas de crescimento. Reddy *et al.*, (1983) in Sooknah e Wilke, (2004), referiram que efluentes de suinicultura provenientes de digestores anaeróbios, com concentrações de  $\text{N-NH}_4^+$  superiores a 14,3 mM ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) podiam inibir o desenvolvimento e crescimento das plantas aquáticas.

No entanto, alguns dos estudos referidos na literatura, apresentam a toxicidade da amónia como sendo essencialmente causada pela presença da forma não ionizada, o  $\text{NH}_3$ , cuja concentração depende da concentração de  $\text{NH}_4^+$ , do pH e da temperatura. Caicedo *et al.*, (2000) concluíram que ambas as formas causaram inibição no crescimento de *Spidurela polyrrhiza*, e que o efeito de cada uma destas formas é dependente do pH que faz deslocar o equilíbrio químico no sentido inverso com formação de amoníaco (Eq.1.9).

A capacidade que as plantas apresentam para assimilar o azoto amoniacal depende do tipo de planta e das condições operárias da ZHA, assim como da forma de azoto disponível. A remoção de azoto por assimilação, através do ciclo vegetativo, é da ordem dos  $10 \text{ g N m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ , sendo importante para as zonas húmidas com pouca carga de azoto, mas irrelevante para os sistemas altamente carregados (Kadlec e Wallace 2008). A capacidade de assimilação de azoto pelas plantas, desde que a biomassa seja cortada, varia de 20 a  $250 \text{ g N m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$  (Brix, 1997).

O conteúdo em azoto nas plantas varia de 14 a  $156 \text{ g N m}^{-2}$ , mas nas raízes podem conter quantidades superiores a 50% da parte aérea (in Vymazal, 2007).

Na parte aérea das plantas foram encontrados diversos valores de azoto de 0,6 a 72 g<sub>N</sub> m<sup>-2</sup> (Johnston, 1991 *in* Vymazal, 2007), de 22 a 88 g<sub>N</sub> m<sup>-2</sup> (Vymazal, 1995), 2 a 64 g<sub>N</sub> m<sup>-2</sup> (Vymazal *et al.*, 1999) ou 2 a 29 g<sub>N</sub> m<sup>-2</sup> (Mitsch e Gosselink, 2000 *in* Vymazal, 2007). A *Vetiveria zizanioides* pode assimilar azoto até 192 g<sub>N</sub> m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup> (Smeal e Truong, 2001; Smeal *et al.*, 2003).

Variga e Polprasert (2007), no tratamento de lixiviados numa ZHA, com escoamento superficial, obtiveram resultados que apontavam uma para uma assimilação cerca de 88% do azoto afluente, por parte da vegetação (*Typha angustifolia* L), tendo verificado que a frequência de corte estimulava o crescimento das plantas. Chung *et al.*, (2008), numa ZHA com escoamento hidráulico em modo horizontal, no tratamento de uma água residual urbana, obtiveram valores muito menores de remoção por parte das plantas (*Typha latifolia*) 2,6 a 3% do azoto afluente. Estas diferenças foram atribuídas ao tipo de planta, às condições experimentais, ao substrato e ao clima.

### **1.3 ZHA aplicadas ao tratamento de efluentes de suinicultura**

Os efluentes de suinicultura devido à sua composição, elevados teores em MO, sólidos em suspensão e azoto, necessitam de ser tratados previamente à sua deposição. O grau de depuração a atingir depende sempre do meio receptor, que pode ser o solo, dado que podem ser usados como fertilizantes, ou o meio hídrico.

As ZHA, quando começaram a ser aplicadas no tratamento de efluente de suinicultura, tinham como principal objectivo a diminuição de azoto previamente à deposição dos efluentes no solo. Os leitos mais utilizados eram os de escoamento em superfície livre devido ao elevado teor em sólidos presentes, por forma a evitar a respectiva colmatação (Hunt e Poach, 2001).

Estes sistemas de tratamento foram dimensionados com base nos mesmos critérios que os efluentes urbanos, pelo que se tornou necessário criar critérios que se adequem a estes efluentes. Em 1991, foi proposto - pelo Natural Resources Conservation Services – uma metodologia de cálculo para determinar a área superficial do leito a que chamaram método presuntivo (USDA, 2002). O método aplicava-se só ao tratamento terciário do efluente, admitindo uma carga orgânica superficial máxima em CBO<sub>5</sub> de 73 kg ha<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, tendo em consideração que o efluente tratado deveria ser descarregado no meio receptor (USDA, 2002).

A Environmental Protection Agency's (EPA), em 1997, patrocinou uma revisão bibliográfica sobre tratamento de efluentes agro-pecuários, nos EUA e Canadá, a partir do qual se criou uma base de dados, constituída por resultados de mais de 70 locais, incluindo instalações piloto e ensaios à escala real. Esta informação permitiu o desenvolvimento de alguns critérios de dimensionamento de ZHA aplicadas ao tratamento de efluentes pecuários (USDA, 2002). Um método presuntivo modificado, que além da carga orgânica superficial integra critérios de carga volúmica e outro método denominado “field-test”, baseado em equações empíricas estabelecidas a partir das concentrações de entrada e saída. Knight *et al.*, (2000) efectuaram um estudo abrangente sobre o tratamento de efluentes agro-pecuários, nos EUA, e constataram que num total de 135 sistemas de tratamento, 83 % dos sistemas funcionavam com escoamento superficial e os restantes em escoamento sub-superficial ou outros. Segundo estes autores, a eficiência de remoção dos principais poluentes existentes nos efluentes pecuários (azoto, MO, sólidos suspensos e fósforo) depende da respectiva concentração afluente. Encontraram algumas correlações entre as concentrações de entrada e saída e a carga hidráulica aplicada ao leito, para nutrientes e MO. Também Stone *et al.*, (2004) recorreram ao mesmo tipo de equações, para relacionar a concentração de nutrientes no afluente e a carga hidráulica com a respectiva concentração no efluente. A expressão de regressão linear múltipla que foi utilizada por estes investigadores tem a forma da Eq. 1.16:

$$C_{efl} = a C_{afl}^b Ch^c \quad (1.16)$$

onde

$C_{efl}$ .- concentração no efluente, (mg L<sup>-1</sup>);  $C_{afl}$ .- concentração no afluente, (mg L<sup>-1</sup>),  
 $Ch$  - carga hidráulica, (m d<sup>-1</sup>);  $a$ ,  $b$  e  $c$ - coeficientes de regressão.

O dimensionamento de sistemas de tratamento para efluentes agro-pecuários, em superfície livre, teve origem na Eq. proposta por Kadlec e Knight, (1996), através da qual é possível calcular a área necessária, de acordo com a Eq. 1.17

$$\ln \frac{C_{efl} - C^*}{C_{afl} - C^*} = \frac{K_7}{Ch} \quad (1.17)$$

em que

$C_{\text{efl.}}$  - concentração do efluente, ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_{\text{afl.}}$  - concentração do afluente, ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C^*$  - concentração residual, ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $Ch$  - carga hidráulica, ( $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ );  $K_T$  - Taxa específica de reacção, para a temperatura  $T$ , ( $\text{m d}^{-1}$ ).

A dependência de  $K_T$  com a temperatura pode ser calculada de acordo com a Eq. de Arrhenius (Eq. 1.18):

$$K_T = K_{20} \theta^{(T-20)} \quad (1.18)$$

onde:

$K_{20}$  - Taxa específica de reacção a  $20^\circ\text{C}$ , ( $\text{m d}^{-1}$ );  $\theta$  - coeficiente de temperatura;  $T$  - temperatura, ( $^\circ\text{C}$ ).

A carga hidráulica ( $Ch$ ) pode ser calculada a partir da Eq. 1.19

$$Ch = \frac{Q_{\text{afl.}}}{A} \quad (1.19)$$

onde:

$Q_{\text{afl.}}$  - caudal afluente ao leito, ( $\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$ );  $A$  - Área superficial do leito, ( $\text{m}^2$ ).

### 1.3.1 Tipos de ZHA mais utilizadas no tratamento de efluentes de suinicultura

De acordo com Hunt e Poach, (2001) os sistemas mais utilizados no tratamento de efluentes de suinicultura têm sido os sistemas com escoamento sub-superficial e superfície livre. No entanto Payne e Knight, (1997) *in* Hunt e Poach, (2001) referiram que os sistemas com escoamento em modo sub-superficial são mais susceptíveis de colmatação, diminuindo por isso a difusão de oxigénio no leito. Assim, os mais adequados a este tipo de efluentes são os sistemas em superfície livre de plantas emergentes. Existem alguns dados disponíveis sobre o tratamento de efluentes de suinicultura em ZHA, no que concerne ao tipo, sistemas com escoamento sub-superficial, vertical, horizontal, híbridos e sistemas inundados verticais e eficiência de funcionamento. Na Tabela 1, encontra-se o resumo referente a alguns sistemas de tratamento à escala real ou piloto, utilizados para tratar efluentes de suinicultura, donde se pode constatar que é possível obter eficiências de remoção de matéria orgânica e de azoto amoniacal até 90%. Contudo, estes resultados dependem das cargas mássicas aplicadas e das cargas hidráulicas.

Tendo em conta o que se disse à cerca da importância das plantas nas ZHAs e todas as características referidas para *Vetiveria zizanioides* juntamente com o facto de não ser invasiva e ser resistente a pragas e/ou doença, esta foi a planta seleccionada para a realização do trabalho experimental.

Tabela 1- Síntese de dados de diferentes tipos de ZHA usadas no tratamento de efluentes de suinicultura.

Autor/ tipo de alimentação	TRH (d)	Ch (Lm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	Carga mássica aplicada CQO Nkj (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )		CQO <sub>an</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[Nkj] <sub>an</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[NH <sub>4</sub> ] <sub>an</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sub>an</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) (%prod.) <sup>c</sup>	Planta /sistema
Kantawanichkul, <i>et al.</i> , (1999)				Nt					
alimentação intermitente		18,5	5,5	0,66	314 (90,4%)	35,3 (88%)*	26,5 (90%)*	1,56 (96%)*	<i>Vetiveria zizanioides</i>
		36,9	11,0	0,87	295 (80%)	23,8 (85%)*	16,6 (87%)*	0,6 0 (96%)*	- sistema piloto (0,40x0,65x0,50)m, - escoamento vertical
		18,5	11,0	0,95	601 (78,7%)	50,9 (81%)*	40,1 (83%)*	2,90 (93%)*	
Kantawanichkul, <i>et al.</i> , (2003)									
FSSV- FSSH (recirculação 1:1) alimentação intermitente		30			1072±322 (91 %)	411±52 (85%)	328±48 (84%)	0,7±0,5 (53%)*	- sistema piloto (2 x 2x 1,4) m, - dois leitos, um sobre o outro, primeiro o vertical, plantado com <i>Scirpus</i>
		60			1195±417 (86%)	414±93 (68%)	346±68 (66%)	0,7±1,3 (67%)*	<i>grossus Linn.</i>



Autor/ tipo de alimentação	TRH (d)	Ch (Lm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	Carga mássica aplicada CQO Nkj (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )		CQO <sub>an.</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[Nkj] <sub>an.</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[NH <sub>4</sub> ] <sub>an.</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sub>an.</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) (%prod.) <sup>c</sup>	Planta /sistema
		120			1143±56 (86%)	408±99 (87%)	344±82 (85%)	0,2±0,1 (223%)*	-O leito vertical de altura (0,6 m) é cheio com areia com três diâmetros diferentes,  O leito inferior (horizontal), não possui vegetação (altura 0,6 m) cheio com areia de diferentes, granulometrias.
FSSH-FSSV (recirculação 1:1)		30			1243±279 (95%)	415±84 (98%)	346±72 (98%)	0,9±0,9 (81%)	- dois leito em série, plantados com <i>Scirpus grossus</i> Linn
		60			1170±353 (86%)	430±107 (88%)	361±82 (86%)	0,4±0,6 (248%)*	- primeiro leito horizontal, (1,5 × 2,5 × 0,6) m - cheio com areia de diferentes granulometrias
		120			1229±406 (79%)	3677±77 (88%)	302±72 (87%)	0,5±1 (109%)*	-segundo leito vertical, (2,0 × 2,0 × 0,6) m, - cheio com areia de diferentes granulometrias
Redy <i>et al.</i> , (2001),				Nkj					
Sistema “ marsh-pond-marsh”	21		6,7	1,6	820,52 (53,38%)	144,55 (51,26 %)	80,53 (59,53%)		<i>Typha latifolia</i> , <i>L e Scirpus americanus</i>

Autor/ tipo de alimentação	TRH (d)	Ch (Lm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	Carga mássica aplicada CQO Nkj (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )		CQO <sub>an</sub> ( mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[Nkj] <sub>an</sub> ( mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[NH <sub>4</sub> ] <sub>an</sub> ( mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sub>an</sub> ( mg L <sup>-1</sup> ) (%prod.) <sup>c</sup>	Planta /sistema
	10,5		15,47	3,2	820,52 (42,61%)	144,55 (36,53%)	80,53 (43,05%)		- sistema constituído por quarto leitos, agrupados dois a dois, (11x40) m
Sezerino <i>et al.</i> , ( 2003)				NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>					
areia 1 (d <sub>10</sub> = 0,21 mm; d <sub>60</sub> = 0,45 mm)		30	12,12 a 23,75	9,36 a 12,12	(25 a 54 %)		(7 a 67 % )		<i>Thypa spp</i> - escoamento vertical, - sistema constituído por quarto leitos, agrupados dois a dois, cada com as seguintes dimensões: V=4,92 m <sup>3</sup> A=7,59m <sup>2</sup> h= 0,90m
areia 2 (d <sub>10</sub> = 0,45mm; d <sub>60</sub> = 0,1,38 mm)		30	12,12 a 23,75	9,36 a 12,12	(12 a 43 %)		( 2 a 55% )		
areia 2 (d <sub>10</sub> = 0,45mm; d <sub>60</sub> = 0,1,38 mm)			23,75	13,64 a 14,09	(31 a 37%)		40 a 68%		
Sun <i>et al.</i> , (2005)			CBO <sub>5</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CBO <sub>5</sub>				
Sem recirculação		420	906	44*	2157 (57%) *		104 (27 %)*	3,6 (25%) <sup>a</sup>	<i>Phragmites. Australis</i>

Autor/ tipo de alimentação	TRH (d)	Ch (Lm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	Carga mássica aplicada CQO Nkj (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )		CQO <sub>afl.</sub> ( mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[Nkj] <sub>afl.</sub> ( mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[NH <sub>4</sub> ] <sub>afl.</sub> ( mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sub>afl.</sub> ( mg L <sup>-1</sup> ) (%prod.) <sup>c</sup>	Planta /sistema
Com recirculação (1:1)		420	571	51 *	1359 (75%)*		121 (48%) *	3,4 (62%)	- escoamento vertical “ Tidal flow”  - Escala piloto, quatro colunas em série colunas com as seguintes dimensões: Ø=95 mm h=900 mm
Finlayson <i>et al.</i> , (1987, 1990) <i>in</i> Vymazal e Kröpfelová, (2008)									
					642 (41%)	257 (26%)			- <i>Typha domingensis</i> e <i>Scirpus validu</i> - escoamento horizontal - dois leitos, cada um com 36 m <sup>2</sup>
Wang <i>et al.</i> , (1994) <i>in</i> Vymazal e Kröpfelová, (2008)									
			0,3022 (86,6%)		1847 (86,75%)				- quatro leitos com escoamento horizontal, com área total de 495 m <sup>2</sup> . Substrato areia de 50-80 mm , 30-50 mm 20-30mm e 10-20 mm , respectivamente; cauda 81 m3 d-1

Autor/ tipo de alimentação	TRH (d)	Ch (Lm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	Carga mássica aplicada CQO Nkj (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )		CQO <sub>afl.</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[Nkj] <sub>afl.</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[NH <sub>4</sub> ] <sub>afl.</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) (μ) <sup>b</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sub>afl.</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) (%prod.) <sup>c</sup>	Planta /sistema
Lee <i>et al.</i> , (2004)					[CQO] <sub>afl.</sub>	[TKN] <sub>afl.</sub>	[NH <sub>3</sub> ] <sub>afl.</sub>	[NO <sub>3</sub> ] <sub>afl.</sub>	
	4,3		0,137	0,0262	1160±319 (77%)	216±47 (9%)	184±41 (1%)	1,7±1,6 (35%) <sup>a</sup>	<i>Eichhornia crassipes</i> - ecoamento horizontal (10,3× 4,2 × 0,65) m,
	8,5		0,07	0,0125	1160± 367 84%	204±34 24%	185±27 (22%)	3,7±3,5 (54%)	
	14,7		0,0390	0,0069	1115±300 82%	197±56 19%	151±22 (6%)	3,4±1,6 (65%) <sup>a</sup>	

\*- valores calculados ; <sup>b</sup> - percentagem de remoção de cada parâmetro; <sup>c</sup> - percentagem de produção de nitrato ; <sup>a</sup> - ocorreu nitrificação

## 2 Materiais e métodos

### 2.1 Composição do efluente de suinicultura

O efluente de suinicultura utilizado neste trabalho foi colhido numa exploração pecuária que dista cerca de 40 km, para sul, de Beja. Na exploração suinícola existia, à data do início deste trabalho, uma estação de tratamento que tinha como função efectuar o tratamento conjunto do efluente doméstico, produzido nas instalações sociais da exploração, e o efluente proveniente da produção animal.

A estação de tratamento era constituída por um tamizador para remoção de sólidos grosseiros, após o qual, a fase líquida era encaminhada para um sistema de lagunagem, composto por 4 lagoas em série (Figura 14). Com o objectivo de seleccionar o local para se recolher o efluente para a realização deste trabalho, efectuou-se uma campanha de caracterização do efluente, ao longo do sistema de tratamento, optando-se pelo afluente da 4ª lagoa. As duas primeiras lagoas possuíam valores muito elevados em sólidos suspensos (SST) e à saída da 4ª lagoa a concentração em azoto amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ), era de  $264 \pm 23 \text{ mg L}^{-1}$  o que iria obrigar à sua utilização sem diluição, tornando o processo bastante oneroso, obrigando a transportar grandes volumes de efluente para o local onde estavam instalados os leitos piloto. Mais tarde, alterações na unidade, levaram à recolha do afluente à 3ª lagoa.

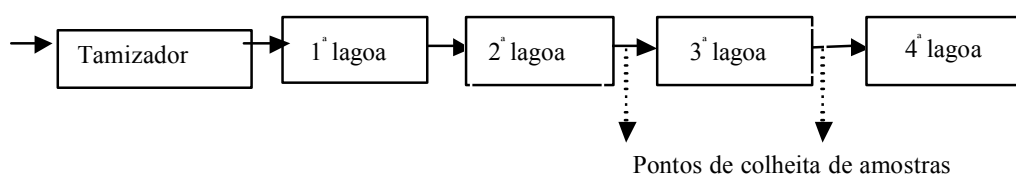


Figura 14- Diagrama linear da ETAR da exploração suinícola.

O efluente da suinicultura, era transportado para as instalações da ESAB (Escola Superior Agrária de Beja), onde era caracterizado e armazenado no frio. Na Tabela 2 encontra-se a composição média do efluente de suinicultura colhido à entrada da 3ª (a partir de Janeiro de 2006) e da 4ª lagoa (Junho a Novembro 2005).

Os ensaios de aclimação dos leitos piloto foram efectuados com este efluente, bem com os ensaios efectuados de Setembro a Novembro de 2005, que tiveram como objectivo estudar a influência da carga mássica de CQO na remoção de MO, e cujos resultados são apresentados em 3.2.

**Tabela 2- Composição média do efluente colhido à entrada da 3ª e da 4ª lagoa da ETAR da exploração suinícola.**

Parâmetros	4ª lagoa	3ª lagoa
pH	8,1 ± 0,5	8,2 ± 0,3
Potencial redox (mV)	-60 ± -20	-109 ± -22
CQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	5342 ± 754	9740 ± 560
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	1217 ± 77	2525 ± 97
CBO <sub>5</sub> /CQO	0,23 ± 0,02	0,28 ± 0,02
Nkj (mg L <sup>-1</sup> )	1000 ± 129	1599 ± 98
[N- NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	550 ± 164	1490 ± 94
[N- NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,1	2,2 ± 0,9
[N- NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	<0,05	<0,1
[P] (mg L <sup>-1</sup> )	123 ± 2,1	190 ± 5,1
[Cu <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	8,5 ± 0,16	10,4 ± 0,45
[Zn <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	7,7 ± 0,14	8,5 ± 0,31

( Média±Desvio Padrão); (n≥ 6)- Número de determinações

Os trabalhos foram interrompidos de final de Novembro de 2005 até ao final de Janeiro de 2006, quando se reiniciaram foi com o afluente da 3ª lagoa de modo a que o teor em azoto kjeldhal e amoniacal fosse superior ao que se encontrava no afluente da 4ª lagoa. A partir de Janeiro de 2006 e até final dos nossos ensaios, o efluente de suinicultura utilizado foi recolhido na entrada da 3ª lagoa (Figura 14) a sua composição média apresenta-se na Tabela 2.

## 2.2 Instalação da ZHA plantada com *Vetiveria zizanioides*

A ZHA utilizada neste trabalho experimental foi instalada na ESAB em Maio de 2005, sendo a matriz de suporte composta por agregados leves de argila expandida do tipo (Leca<sup>®</sup> NR 10/20). A instalação piloto era composta por quatro leitos iguais denominados A, B, C e D. Cada leito tinha uma altura de material de enchimento de cerca de 35 cm e uma inclinação de fundo de 2%, para um bom escoamento hidráulico. Os leitos foram implementados em 4 caixas de plástico, com as dimensões de 60x40x45 cm.

O sistema de drenagem de cada leito era constituído por válvula de saída protegida internamente por uma camada de brita, para evitar entupimentos com material de pequena dimensão (Figura 15). Os leitos tinham capacidade de operar em série ou em paralelo (Figura 20 e Figura 22).

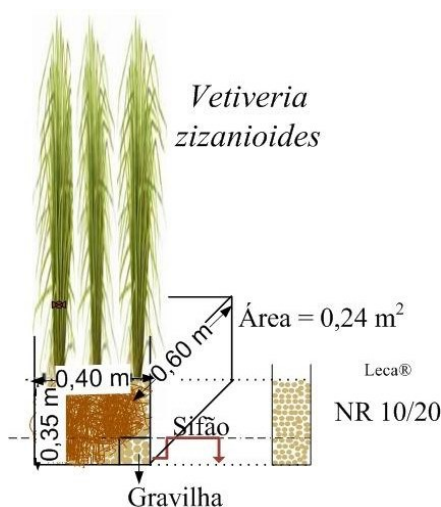


Figura 15- Esquema de um dos quatro leitos piloto da ZHA plantada com *Vetiveria zizanioides*.

### 2.2.1 Selecção da matriz e respectiva caracterização

A selecção do tipo de matriz a utilizar é uma das etapas mais importante aquando da instalação de uma ZHA. A matriz tem como função não só o suporte das plantas e microrganismos, mas também, devido às suas características, permitir a ocorrência de processos de adsorção e troca iónica, além de inúmeras reacções bioquímicas conducentes à degradação e diminuição de alguns constituintes presentes na águas a tratar. A capacidade de drenagem do leito e a sua permeabilidade hidráulica também dependem do tipo de matriz presente.

Três granulometrias diferentes da matriz de argila expandida denominadas de A, B e C (Figura 16), foram testadas em ensaios preliminares de avaliação da sua capacidade tampão e de adsorção/absorção de  $\text{NH}_4^+$ . Para a realização desses testes utilizaram-se soluções de sulfato de amónio (SA) de várias concentrações e também efluente de suinicultura. As soluções de sulfato de amónio foram preparadas em água destilada com sulfato de amónio, p.a., de modo a obter as concentrações desejadas. As soluções com efluente de suinicultura foram preparadas por diluição com água destilada de efluente previamente caracterizado (Tabela 2, 4ª lagoa) e armazenado no frio.



**Figura 16- Imagens das três matrizes em análise.**

Após a preparação das soluções, pesou-se, em balança decimal, 100 g de cada uma das matrizes, colocou-se em copo de vidro, perfez-se o volume a 1000 mL, com a solução de trabalho e homogeneizou-se com agitador magnético, mantendo a matriz sempre mergulhada na solução com agitação magnética.

### **2.2.1.1 Capacidade tampão da matriz**

A capacidade tampão da matriz foi avaliada através da variação do pH do efluente sintético ou do de suinicultura ao longo do tempo. Assim, para A, B e C, foi seguida a variação de pH ao longo de duas horas, utilizando uma solução de sulfato de amónio a 500, 1000 e 1500 mg L<sup>-1</sup> em N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e efluente de suinicultura com 100, 500 e 1000 mg L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. A análise dos dois tipos de efluente visa perceber se a MO presente no efluente real, bem como outros iões influenciam a capacidade tampão das matrizes.

A leitura de pH da solução de azoto amoniacal (vide Anexo IV) efectuou-se imediatamente após a junção da solução à matriz de argila expandida, em intervalos de 30 s, na primeira meia hora de contacto entre a argila e a solução, após o que, as leituras foram efectuadas com intervalos de 30 min.

### **2.2.1.2 Capacidade de adsorção de azoto amoniacal da matriz**

Como é sabido as argilas têm a capacidade de adsorver o azoto amoniacal, pelo que foi avaliada a capacidade de cada uma das granulometrias seleccionadas. A preparação das soluções de azoto amoniacal ocorreu de forma idêntica para o efluente sintético e de suinicultura. A determinação do azoto amoniacal na solução antes da colocação da argila expandida e em amostra efectuou-se durante três horas, com



intervalos de 10 min entre cada amostragem. O teor foi determinado de acordo com o descrito no Anexo IV. No ensaio em branco substituíram-se as soluções de trabalho por água destilada.

### **2.2.1.3 Capacidade de troca catiónica da matriz**

A possibilidade da matriz libertar iões de cálcio e magnésio para uma fase aquosa foi também estudada. Com esse intuito, foram utilizadas soluções com as concentrações em azoto amoniacal referidas 2.2.1.1 e procedeu-se à determinação dos iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , por cromatografia iónica (Anexo IV).

### **2.2.1.4 Densidade aparente**

A determinação da densidade das três matrizes foi efectuada com recurso a duas provetas graduadas de 500 mL. Numa das provetas foram introduzidos 500 mL de água destilada (A) e na outra (B) colocaram-se 100 g de matriz, pesadas em balança decimal. Transferiu-se a água da proveta A para a outra B, onde se encontrava a argila expandida, até perfazer 500 mL. Mediu-se o volume de água transferido, da proveta A para a B, e determinou-se o volume ocupado pelas 100 g de argila. Procedeu-se ao cálculo da densidade de cada uma das matrizes.

### **2.2.1.5 Volume de vazios**

O volume de vazios de matriz traduz o espaço que pode ser ocupado pelo efluente durante a sua passagem no leito e condiciona o grau de oxigenação, reflectindo-se nos processos de remoção e também no TRH do efluente no leito da ZHA.

O volume de vazios de cada uma das matrizes foi determinado com recurso a proveta de 1000 mL. Lavou-se previamente e deixou-se secar cada uma das matrizes em estudo, encheu-se a proveta com cada uma das referidas matrizes, após o que se adicionou água até à superfície da matriz. Sendo o volume de água gasto, em cada caso, o respectivo volume de vazios. Nesta altura dos ensaios não se contabilizou a presença das raízes das plantas, o que foi feito, já posteriormente, com os leitos em funcionamento.

### 2.2.1.6 Condutividade hidráulica

A condutividade hidráulica foi determinada por cálculo utilizando a Eq. 2.1 (Kadlec e Wallace, 2008):

$$k = \frac{r g \epsilon^3 D^2}{150(1 - \epsilon)^2 \mu} \quad (2.1)$$

onde: K - condutividade hidráulica, (md<sup>-1</sup>); ρ - densidade da água, (kgm<sup>-3</sup>); g - aceleração da gravidade, (md<sup>-2</sup>); ε - porosidade à saturação, adimensional; D - diâmetro médio das partículas, (m); μ - viscosidade da água, (kgm<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>).

### 2.2.2 Selecção da vegetação e plantação

Como o principal objectivo deste trabalho incidia sobre o estudo da fitorremediação de compostos azotados, presentes em concentrações elevadas, em efluentes líquidos, a escolha da planta recaiu sobre a *Vetiveria zizanioides* (*Chrysopogon zizanioides*), devido às características apresentadas em 1.2.3.2.3.1.

As plantas foram adquiridas em Janeiro de 2005 sabendo-se que tiveram origem numa importação do Zimbabwe em 1998. A *Vetiveria zizanioides* foi arrancada do solo, onde se encontrava plantada e transportada para as instalações da ESAB, onde se procedeu à sua lavagem com água da torneira, para remover algum solo presente nas raízes. As plantas foram separadas em rebentos individuais e mantidas aproximadamente durante duas semanas num reservatório de plástico, em água da torneira, para aclimação, (Figura 17a). A água foi substituída por efluente de suinicultura, com concentrações crescentes (de 5 a 10 mg L<sup>-1</sup> de azoto amoniacal) até finais de Abril de 2005, altura em que os leitos foram plantados. Removeram-se todas as partes secas da raiz e das folhas de cada novo rebento. A parte aérea das plantas foi cortada, tendo ficado com uma altura máxima de 35 cm a partir da raiz, como se pode observar na Figura 17 (b).



**Figura 17-** Imagens da *Vetiveria zizanioides* (a)- durante o período de aclimação; (b)- após corte e limpeza das partes secas.

Para que todas as plantas ficassem com o mesmo espaçamento umas das outras, bem como dos bordos dos leitos, foi desenhada uma malha de  $10,8 \times 9$  cm (com a ajuda de pequenas cordas), na superfície do material de enchimento e cada planta foi colocada no centro de cada uma dessas malhas. Em cada leito foram colocadas 25 plantas correspondendo a uma densidade de  $103 \text{ plantas m}^{-2}$  (Figura 18).



**Figura 18-** Fotografias dos leitos após a plantação, em Abril de 2005.

O sistema de leitos piloto foi instalado na Escola Superior Agrária de Beja, a nascente, com incidência de sol durante as manhãs. A partir de Outubro de 2005 os leitos foram cobertos por uma estufa com cobertura impermeável de plástico transparente, em forma de túnel, de modo a evitar que a precipitação, caso ocorresse, alterasse a concentração do afluente. Quando as condições climáticas o permitiam os leitos permaneciam a céu aberto.

### **2.2.2.1 Aclimação dos leitos**

Os leitos foram plantados no final do mês de Abril de 2005 dando-se início ao período de aclimação das plantas ao material de suporte, às condições atmosféricas locais e ao afluente e decorreu até ao final de Agosto 2005. Neste período a alimentação foi efectuada primeiro em regime descontínuo e depois em regime intermitente.

#### **2.2.2.1.1 Alimentação em modo descontínuo**

Imediatamente após a plantação, e até início de Junho, os leitos foram alimentados manualmente de 24 em 24 horas, com distribuição uniforme do afluente por toda a superfície do leito permitindo que este se infiltrasse e escoasse verticalmente ao longo da matriz de suporte. A cada um dos leitos foi aplicada uma Ch de  $123 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Os leitos foram operados com taxa de uma inundação (TI) de 80% a que corresponde uma altura de água de cerca de 30 cm.

Durante aproximadamente um mês os leitos foram alimentados com solução de Substral<sup>®</sup> (10,6 N: 6,4 P: 8,6 K e oligoelementos) de concentração crescente, para fornecer os nutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas e microrganismos. No início de Junho de 2005 utilizou-se efluente de suinicultura diluído, também com concentrações crescentes de MO e azoto, para adaptação das plantas a este tipo de efluente (Tabela 3 e Tabela 4). A composição do efluente de suinicultura bruto utilizado encontra-se no ponto 2.1 (Tabela 2, 4ª lagoa). No período de alimentação com efluente de suinicultura diluído (Junho de 2005) as plantas apresentaram alguns sinais de toxicidade, com as folhas a perderem tumescência, que em alguns casos conduziu à morte.

**Tabela 3- Condições operatórias de aclimação aplicadas aos leitos, com afluente sintético [Substral®], em modo descontínuo, TI de 80%.**

Data	Ch (L m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	[Substral®] (ml L <sup>-1</sup> )
<b>Leito A</b>		
29/04/05 - 2/05/05	123	0,1 ± 0,026(4)
4/05/05 - 16/05/05	123	0,25 ± 0,02(13)
16/05/05 - 2/06/05	123	1 ± 0,16(18)
<b>Leito B</b>		
29/04/05 - 2/05/05	123	0,1 ± 0,026(4)
4/05/05 - 16/05/05	123	0,25 ± 0,02(13)
16/05/05 - 2/06/05	123	1 ± 0,16(18)
<b>Leito C</b>		
29/04/05 - 2/05/05	123	0,1 ± 0,026(4)
4/05/05 - 16/05/05	123	0,25 ± 0,02(13)
16/05/05 - 2/06/05	123	1 ± 0,16(18)
<b>Leito D</b>		
29/04/05 - 2/05/05	123	0,1 ± 0,026 (4)
4/05/05 - 16/05/05	123	0,25 ± 0,02 (13)
16/05/05 - 2/06/05	123	1 ± 0,16 (18)

Média±Desvio Padrão, (n)- Número de determinações

**Tabela 4 - Condições operatórias aplicadas aos leitos, com efluente de suinicultura, em modo descontínuo, TI de 80%.**

	Ch (L m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	CQO (mg L <sup>-1</sup> )	[N- NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )
<b>Leito A</b>			
03/06/05 - 16/06/05	123	140±23(14)	14±0,7(14)
17/06/05 - 30 /06/06	123	160 ±41(14)	26±2,9(14)
01 /07/05 -07 /07/06	123	270±20(7)	41± 1,9(7)
<b>Leito B</b>			
03/06/05 - 16/06/05	123	140±23(14)	14±0,7(14)
17/06/05 - 30 /06/06	123	160 ±41(14)	26±2,9(14)
01 /07/05 -07 /07/06	123	270±20(7)	41± 1,9(7)
<b>Leito C</b>			
03/06/05 - 16/06/05	123	70±32 (14)	10± 0,6(14)
17/06/05 - 30 /06/06	123	70±25(14)	10±2,1(14)
01 /07/05 -07 /07/06	123	150±45(7)	20± 1,1(7)
<b>Leito D</b>			
03/06/05 - 16/06/05	123	70±32 (14)	10± 0,6(14)
17/06/05 - 30 /06/06	123	70±25(14)	10±2,1(14)
01 /07/05 -07 /07/06	123	150±45(7)	20± 1,1(7)

Média±Desvio Padrão, (n)- Número de determinações

A falta de oxigénio causada pelo modo como a alimentação foi efectuada, em modo descontínuo, com tempo de retenção hidráulico (TRH) de 24 h e taxas de

inundação de 80%, e T médias no interior dos leitos de 40°C foram as principais causas de morte de alguma das plantas dos leitos piloto.

O aspecto das plantas no início do mês de Julho de 2005 pode ser observado na Figura 19. No início de Julho de 2005 os leitos foram replantados e as plantas mortas foram substituídas de modo a manter a mesma densidade de biomassa vegetal (103 plantas m<sup>-2</sup>). Em todos os leitos reduziu-se a TI para 60%.

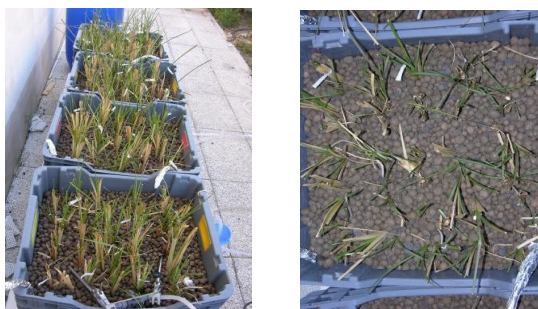


Figura 19- Aspecto dos leitos com as plantas secas, no início de Julho de 2005. Alimentação em descontinuo com efluente de suinicultura; TI 80% e T médias no interior dos leitos de 40°C.

#### 2.2.2.1.2 Alimentação em modo pulsado

O modo de alimentação ao sistema foi alterado de forma a permitir um melhor e mais saudável desenvolvimento das plantas. Em cada um dos quatro leitos foi instalado, à superfície, um sistema de distribuição do afluente composto por dispersores, em posições equidistantes, que efectuava a alimentação aos leitos em modo vertical (Figura 20).

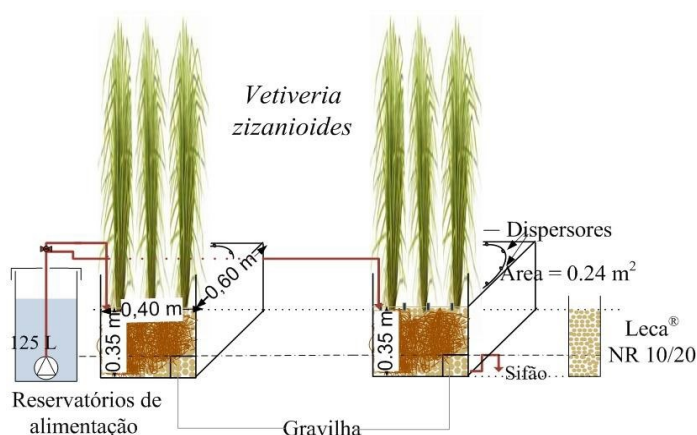
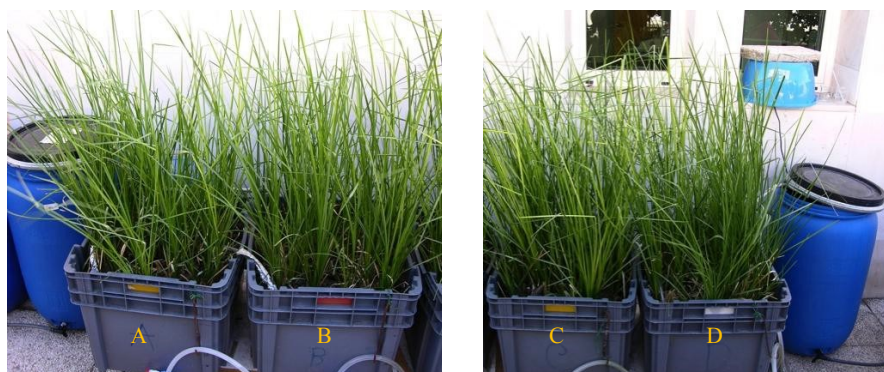


Figura 20- Esquema de alimentação individual dos leitos piloto efectuada através de uma válvula repartidora de caudal colocada à saída da bomba do reservatório de alimentação.

Durante o mês de Agosto verificou-se uma melhoria considerável no desenvolvimento das plantas, Figura 21.



**Figura 21-** Aspecto dos leitos dois meses após se ter iniciado a alimentação em regime pulsado de  $40 \text{ L m}^{-2}$ , durante uma hora, 6 ciclos  $\text{d}^{-1}$ , à taxa de inundação de 60% (final de Agosto de 2005).

O caudal de alimentação foi aplicado com pulsos de 60 min em 6 ciclos  $\text{d}^{-1}$ , com auxílio de bombas submersíveis do tipo EHEIM e a taxa de inundação foi reduzida para 60%. Os leitos A e B, foram alimentados a partir de um reservatório e os leitos C e D de outro. As condições operatórias estão indicadas na Tabela 5.

**Tabela 5-** Condições operatórias aplicadas aos leitos, em regime pulsado, 6 ciclos  $\text{d}^{-1}$ , 1 h ciclo $^{-1}$  a  $40 \text{ L m}^{-2}$  e TI 60%.

	Ch ( $\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	CQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	[N- $\text{NH}_4^+$ ]
<b>Leito A</b>			
14/07/05 -26/07/05	151 $\pm$ 32(9)	480 $\pm$ 26(9)	7,5 $\pm$ 4,5(9)
27/07/05 - 20/08/05	164 $\pm$ 45(25)	490 $\pm$ 21(25)	28 $\pm$ 4,5(25)
<b>Leito B</b>			
14/07/05 -26/07/05	151 $\pm$ 20(9)	480 $\pm$ 26(9)	7,5 $\pm$ 4,5(9)
27/07/05 - 20/08/05	159 $\pm$ 43(25)	490 $\pm$ 21(25)	28 $\pm$ 4,5(25)
<b>Leito C</b>			
14/07/05 -26/07/05	165 $\pm$ 31(9)	480 $\pm$ 17(9)	6,5 $\pm$ 2,2(9)
27/07/05 - 20/08/05	143 $\pm$ 32(25)	480 $\pm$ 17(25)	6,5 $\pm$ 2,2(25)
<b>Leito D</b>			
14/07/05 -26/07/05	155 $\pm$ 24(9)	480 $\pm$ 17(9)	6,5 $\pm$ 2,2(9)
27/07/05 - 20/08/05	165 $\pm$ 17(25)	480 $\pm$ 17(25)	6,5 $\pm$ 2,2(25)

Média $\pm$ Desvio Padrão, (n)- Número de determinações

## **2.3 Síntese dos regimes hidráulicos de alimentação nos ensaios efectuados**

Na alimentação aos leitos da ZHA utilizaram-se dois regimes de alimentação: em forma pulsada e em modo contínuo. Assim, as metodologias seguidas e os resultados obtidos são apresentados em pontos separados. Os ensaios efectuados com alimentação pulsada (Setembro de 2005 a Maio de 2006) são apresentados em 2.3.1 e os ensaios efectuados com alimentação contínua em 2.3.2 (Junho de 2006 até Maio 2009).

### **2.3.1 Alimentação em FSSV em modo pulsado**

Os leitos, agrupados dois a dois, foram alimentados individualmente a partir do mesmo reservatório, com efluente de suinicultura diluído com água da torneira, em modo pulsado e TI de 60% .

Os ensaios decorreram de Setembro a Novembro de 2005 com efluente recolhido à entrada da 4ª lagoa (Tabela 2) com o objectivo de estudar a influência da carga mássica expressa em CQO na remoção de MO. O estudo prolongou-se até Maio de 2006 com o objectivo de avaliar a toxicidade de azoto amoniacal em ambiente de ZHA.

#### **2.3.1.1 Influência da carga orgânica mássica na remoção de MO**

Durante este período, a alimentação aos leitos foi efectuada a partir de dois reservatórios (um para os leitos A e B e outro para os leitos C e D). O caudal de alimentação foi aplicado com pulsos de 60 min, em 6 ciclos d<sup>-1</sup>, com auxílio de duas bombas submersíveis do tipo EHEIM, uma para cada reservatório, com caudal variável. A distribuição homogénea, em modo vertical, à superfície dos leitos foi efectuada através de dispersores equidistantes colocados à superfície dos leitos.

O caudal foi medido à entrada e saída de cada leito, com recurso a proveta graduada. A TI, regulável por um sifão colocado à saída de cada um dos leitos, foi de 60%. O efluente era recolhido à saída de cada um dos leitos e analisado em seguida ou refrigerado a -4 °C, quando não era possível efectuar as determinações analíticas. Apesar de a alimentação ser efectuada a partir de um reservatório comum resultaram condições



de alimentação ligeiramente diferentes para cada leito, nomeadamente na carga hidráulica, como se pode observar na Tabela 6.

**Tabela 6- Condições experimentais para o estudo da influência do teor em CQO na eficiência de remoção de MO. Regime pulsado, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1h ciclo<sup>-1</sup>. TI de 60%. (a) 250, (b) 500, (c) 1000 mg L<sup>-1</sup>.**

	Ch	C <sub>m</sub> (CQO)	C <sub>m</sub> (N <sub>Total</sub> )	C <sub>m</sub> (N- NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	C <sub>m</sub> (N- NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	T solo	T ar
	(Lm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	(g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )				(°C)	
Leito A							
12/09/05 - 27/09/05	155±26	35 ±6 <sup>a</sup>	3±1,7	2,0±0,5	2±0,6	22±2	23±3
29/09/05 - 27/10/05	114±25	54±8 <sup>b</sup>	2±1,1	0,4±0,4	2±0,6	20±3	21±4
31/10/05 - 16/11/05	99±25	87±20 <sup>c</sup>	3±0,9	0,2±0,1	3±0,8	13±1	17±2
Leito B							
12/09/05 - 27/09/05	137 ±25	31 ±9 <sup>a</sup>	3±1,5	1,8±0,6	2±0,6	22±2	23±3
29/09/05 - 27/10/05	109±45	55±16 <sup>b</sup>	2±1,1	0,4±0,4	2±0,5	20±3	21±4
31/10/05 - 16/11/05	106±27	94±24 <sup>c</sup>	3±1,6	0,3±0,1	3±0,9	13±1	17±2
Leito C							
12/09/05 - 27/09/05	118±2	24±5 <sup>a</sup>	3±1,1	1,4±0,9	2±0,4	22±2	23 ±3
29/09/05 - 27/10/05	112±21	50±14 <sup>b</sup>	3±0,8	0,8±0,4	2 ±0,3	20 ±3	21±4
31/10/05 - 16/11/05	107±22	102±24 <sup>c</sup>	3±1,6	0,7±0,3	3±0,5	13±1	17±2
Leito D							
12/09/05 - 27/09/05	150±14	34±1 <sup>a</sup>	3±1,6	1,9±0,4	2±0,4	22±2	23±3
29/09/05 - 27/10/05	125±19	56±11 <sup>b</sup>	3±1,8	0,9±0,5	2±0,3	20±3	21±4
31/10/05 - 16/11/05	88±16	83±9 <sup>c</sup>	3±1,9	0,7 ±0,3	3±1,3	13±1	17±2

<sup>2</sup> (a), (b) e (c) – teor médio em CQO; C<sub>m</sub> – Carga mássica; (Média±Desvio Padrão); Número de determinações - (n ≥10)

### 2.3.1.2 Estudo da toxicidade do azoto amoniacal em ambiente de ZHA

Estes ensaios foram efectuados em modo pulsado, de Janeiro a Maio de 2006, com o efluente recolhido à entrada da terceira lagoa da ETAR da exploração suinícola

(Figura 14, Tabela 2). Na Tabela 7 resumem-se as condições experimentais para os leitos A, B, C e D.

**Tabela 7- Condições experimentais para o estudo da influência do teor em azoto amoniacal sobre a sua eficiência de remoção, nos leitos A e B, em regime pulsado, 6 ciclos d-1, 5 L h<sup>-1</sup> durante uma hora. TI 60%. (a) 250, (b)500 , (b')-346 (c)- 150 (d)120 mg L<sup>-1</sup>.**

	Ch	C <sub>m</sub> (CQO)	C <sub>m</sub> (N- NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	C <sub>m</sub> (N- NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	T solo (°C)	T ar
	(L m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )					
<b>Leito A</b>						
30/01/06- 18/02/06	98±26(10)	88±28(10)	26±7(10) <sup>a</sup>	<0,1(10)	12±2(10)	13±3(10)
01/03/06- 09/03/06	73±40(9)	93±52(9)	29±11(9) <sup>b</sup>	<0,1(9)	14±3(9)	17±4(9)
12/03/06- 19/03/06	110±18(6)	35±12(6)	15±3(6) <sup>c</sup>	n.d.	15±4(6)	16±9(6)
26/04/06- 24/05/06	158±25(12)	35±13(12)	19±6(12) <sup>d</sup>	0,2±0,2(12)	20±3(12)	23±4(12)
<b>Leito B</b>						
30/01/06- 18/02/06	102±9(10)	89±12(10)	26±7(10) <sup>a</sup>	<0,1(10)	12±2(10)	13±3(10)
01/03/06- 09/03/06	104±6(9)	132±9(9)	52±5(9) <sup>b</sup>	<0,1(9)	14±3(9)	17±4(9)
12/03/06- 19/03/06	104±7(6)	32±9(6)	14±1,3(8) <sup>c</sup>	n.d.	15±4(6)	16±9(6)
26/04/06- 24/05/06	160±12(12)	34±11(20)	20±3,9(12) <sup>d</sup>	0,2±0,2(12)	20±3(12)	23±4(12)
<b>Leito C</b>						
30/01/06- 18/02/06	106±16(10)	79±13(10)	27±4(10) <sup>a</sup>	<0,1(10)	12±2(10)	13±3(10)
01/03/06- 09/03/06	101±3(9)	117±5(9)	35±2(9) <sup>b'</sup>	<0,1(9)	14±3(9)	17±4(9)
12/03/06- 03/04/06	98±38(10)	31±3(10)	16±1(10) <sup>c</sup>	n.d.	15±4(10)	16±9(10)
26/04/06- 24/05/06	161±37(20)	47±8(12)	20±4(12) <sup>d</sup>	0,2±0,2(12)	20±3(12)	23±4(12)
<b>Leito D</b>						
30/01/06- 18/02/06	106±16(10)	79±13(10)	27±4(10) <sup>a</sup>	<0,1(10)	12±2(10)	13±3(10)
01/03/06- 09/03/06	102±4(9)	117±44(9)	35±2(9) <sup>b'</sup>	<0,1(9)	14±3(9)	17±4(9)
12/03/06- 03/04/06	110±12(10)	30±14(10)	18±3(10) <sup>c</sup>	n.d.	15±4(10)	16±9(10)
26/04/06- 24/05/06	161±37(12)	49±21(12)	21±6(12) <sup>d</sup>	0,2±0,2(12)	20 ±3(12)	23±4(12)

(a), (b), (b'), (c) e (d)- concentração média de azoto amoniacal; C<sub>m</sub> carga mássica; (Média±Desvio Padrão)  
(n)- Número de determinações; n.d.- não determinado

### 2.3.2 Alimentação contínua, em modo FSSV

A alimentação aos leitos foi efectuada em modo contínuo, com os leitos agrupados em dois conjuntos e alimentados em série (Figura 22), com efluente de suinicultura e também efluente sintético. Este foi utilizado para avaliar a possibilidade de existirem efeitos tóxicos nas plantas causados pelo efluente suinícola. Os ensaios decorreram de Junho de 2006 a Julho de 2007, sendo depois retomados, de Setembro de 2008 e até Março de 2009, só com efluente sintético. Neste período de tempo a exploração pecuária, que nos fornecia o efluente suinícola, iniciou obras de reabilitação do sistema de tratamento dos seus efluentes, por isso não foi possível continuar a utilizar o efluente de suinicultura. A possibilidade de promover a desnitrificação de efluente sintético com diversos teores em carbono também foi estudada. Os ensaios decorreram de Abril de 2008 a Maio de 2009 (Figura 23).

#### 2.3.2.1 Remoção de azoto amoniacal em efluente de suinicultura e sintético, em séries de dois leitos

O principal objectivo deste capítulo foi o estudo dos mecanismos de remoção de azoto amoniacal e kjeldhal, dado serem estas as principais formas em que o azoto está presente nos efluentes de suinicultura.

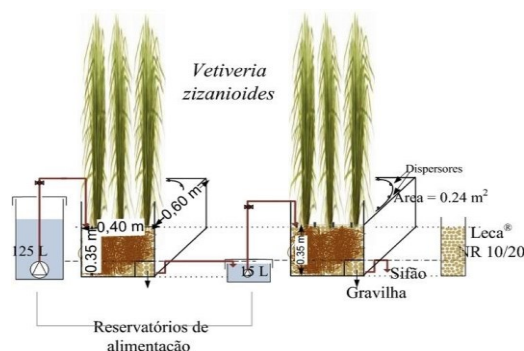


Figura 22- Esquema da instalação dos leitos quando alimentados em série, de B para A ou D para C.

A alimentação aos leitos foi efectuada de modo contínuo, através de bomba submersível, do tipo EHEIM, uma para cada reservatório, com capacidade de 125 L, efectuando-se também a homogeneização e o arejamento do efluente. Em cada conjunto de leitos, o efluente proveniente do 1º leito era recolhido num reservatório de alimentação

intermédio, a partir do qual era bombeado para o leito seguinte, tal como o descrito para o primeiro leito (Figura 22). O caudal de alimentação do 2º leito da série foi inferior ao caudal afluente ao 1º, uma vez que ocorreram, em cada um dos leitos, perdas de efluente por evapotranspiração, fazendo com que a Ch aplicada ao segundo leito tenha sido inferior àquela que foi aplicada no primeiro. A distribuição homogénea à superfície dos leitos foi efectuada através de dispersores equidistantes colocados à superfície dos mesmos, em modo vertical, tal como quando a alimentação foi efectuada por pulsos. O efluente era recolhido na base do leito, através de um tubo de plástico colocado na base do leito, em forma de sifão. A TI foi mantida a 10%. Os ensaios foram planeados com o objectivo de testar a influência da carga hidráulica aplicada (Ch) no desempenho do sistema mantendo a concentração de azoto no afluente constante, por forma a avaliar o efeito da carga mássica superficial em azoto e estudar a toxicidade do azoto amoniacal para a *Vetiveria zizanioides*, em sistemas alimentados em série, de modo contínuo, sem alagamento.

#### **2.3.2.1.1 Efluente de suinicultura**

O efluente recolhido na terceira lagoa foi diluído com água da torneira e as condições operatórias aplicadas ao primeiro (B) e segundo leito (A) da série estão apresentadas na Tabela 8 bem como a variação da temperatura do solo e do ar, durante os ensaios.

#### **2.3.2.1.2 Efluente sintético**

Os ensaios foram efectuados com um efluente sintético e durante aproximadamente dois anos. Decorreram de Junho de 2006 a Julho de 2007, tendo sido retomados de Setembro de 2008 a Fevereiro de 2009, (de Agosto de 2007 a Julho de 2008, nestes dois leitos, foram efectuados ensaios de desnitrificação). O efluente foi preparado diariamente com um meio mineral composto por 28 mg L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>, 52 mg L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 17,40 mg L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 11 mg L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,03 mg L<sup>-1</sup> CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 0,18 mg L<sup>-1</sup> MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, 0,08 mg L<sup>-1</sup> ZnCl<sub>2</sub>, 1,7 mg L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, diluído com água da torneira (Hunter *et al.*, 2001).

**Tabela 8- Características dos afluentes de suinicultura ao leito B e leito A, operados em série e de B para A. TI = 10%.**

Data	Ch (Lm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	[Nt]	[N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (mgL <sup>-1</sup> )	[N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mgL <sup>-1</sup> )	[N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (mgL <sup>-1</sup> )	CQO	T solo (°C)	T ar (°C)
<b>Leito B</b>								
13/06/06- 22/06/06	56±5	152±28	138± 22	1±2	1±1	270±52	27±2	27±4
08/03/07- 27/03/07	69±4	90±6	51±12	20±10	5±3	164±62	15±3	18±2
29/11/06- 18/12/06	76±7	162±13	136±16	4±4	7±7	242±26	10±1	12±2
31/10/06- 17/11/06	119±4	179±54	144±53	2±1	14±17	312±84	17±2	15±2
15/05/07- 25/05/07	168±22	141±35	107±25	7±6	6±5	150±30	20±4	24±8
17/07/06- 30/07/06	182±8	165±18	118±14	7±8	19±12	278±69	30±4	31±4
20/09/06- 17/10/06	223±7	161±15	111±14	4±4	28±16	244±49	22±3	23±3
28/05/07- 18/06/07	260±20	181±42	118±23	11±15	3±4	288±74	24±4	26±4
25/06/07- 10/07/07	342±18	178±28	136±40	7±11	3±4	329±62	25±4	28±4
16/07/07- 30/07/07	439±36	170±14	105±24	9±14	5±5	245±78	24±5	29±6
<b>Leito A</b>								
13/06/06- 22/06/06	36±5	98±24	82±21	11±5	2±2	211±31	27±2	27±4
08/03/07- 27/03/07	53±4	74±10	29±10	29±18	5±8	103±41	15±3	18±2
29/11/06- 18/12/06	65±7	147±17	115±12	10±11	7±5	231±23	10±1	12±2
31/10/06- 17/11/06	104±4	165±53	115±31	19±16	21±10	265±75	17±2	15±2
15/05/07- 25/05/07	157±22	133±35	71±18	50±16	7±5	85±8	20±4	24±8
17/07/06- 30/07/06	162±8	120±28	66±12	7±8	17±9	236±54	30±4	31±4
20/09/06- 17/10/06	202±7	138±12	94±15	18±13	17±7	219±48	22±3	23±3
28/05/07- 18/06/07	240±20	153±25	86±26	29±21	7±5	241±69	24±4	26±4
25/06/07- 10/07/07	323±18	155±19	96±24	28±25	9±9	274±70	25±4	28±4
16/07/07- 30/07/07	413±36	143±25	74±21	17±13	9±3	205±48	24±5	29±6

(Média±Desvio Padrão); Número de determinações - (n ≥ 10)

Na Tabela 9 encontram-se as condições de alimentação para cada leito do sistema, bem como a variação da temperatura do solo e do ar, durante os ensaios.

**Tabela 9- Condições de alimentação aos leitos piloto operados em série e de D para C. TI = 10%.**

	Ch (L m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	[Nt]	[ N- NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	T solo (°C)	Tar
<b>Leito D</b>							
13/06/06/- 23/06/06	65±9	48±18	46±21	2±3	7±7	25±2	26±4
29/11/06- 18/12/06	118±5	84±6	63±8	5±2	16±11	10±1	12±2
17/07/06- 30/07/06	177±9	83±9	62±16	5±6	17±17	30±4	31±4
28/05/07- 18/06/07	244±17	83±11	57±17	7±4	26±16	24±4	26±4
17/09/08- 30/09/08	325±13	102±14	97±16	5±2	1±1	20±2	25±4
30/10/08- 14/10/08	367±10	138±9	135±19	4±2	<0,05	18±2	21±5
15/10/08- 28/10/08	385±7	171±11	165±11	5±1	1±1	18±3	20±4
29/10/08- 28/11/08	400±8	245±17	245±22	5±3	<0,05	12±3	13±3
02/12/08- 15/12/08	423±18	307±26	301±26	5±3	<0,05	11±3	10±3
07/01/08- 26/01/09	449±10	413±60	410±52	5±1	<0,05	9±3	10±4
09/02/09- 20/02/09	497±9	485±14	480±14	5±1	<0,05	13±1	12±2
<b>Leito C</b>							
13/06/06/- 29/11/06- 18/12/06	52±9	21±11	18±15	11±10	1±2	25±2	26±4
17/07/06- 30/07/06	108±5	76±3	46±8	20±6	7±5	10±1	12±2
28/05/07- 18/06/07	159±10	71±12	36±10	24±12	7±7	30±4	31±4
17/09/08- 30/09/08	233±18	69±14	32±13	25±7	5±4	24±4	26±4
30/10/08- 14/10/08	306±13	83±30	63±28	19±8	1±1	20±2	25±4
15/10/08- 28/10/08	347±12	126±11	94±36	20±3	3±1	18±2	21±5
29/10/08- 28/11/08	364±8	158±13	131±13	22±2	3±2	18±3	20±4
02/12/08- 15/12/08	380±8	230±18	211±20	20±5	3±2	12±3	13±3
07/01/08- 26/01/09	404±17	289±15	263±13	19±3	7±2	11±3	10±3
09/02/09- 20/02/09	434±11	405±58	391±52	10±4	2±1	9±3	10±4
	481±10	483±20	468±21	11±3	5±1	13±1	12±2

(Média±Desvio Padrão); Número de determinações - (n ≥10)

A alcalinidade foi mantida constante pela adição de quantidades variáveis de  $\text{NaHCO}_3$  (Tabela 10). Para a preparação deste afluente não foram utilizados quaisquer sais de nitrito ou nitrato, pelo que a sua presença, em alguns ensaios, foi causada por reacções de nitrificação no reservatório de alimentação.

**Tabela 10- Relação entre sais de amónio, concentração de hidrogenocarbonato de sódio e CAR em cada ensaio**

Data	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{Cl}$ (g/g)	$[\text{NaHCO}_3]$ (mg L <sup>-1</sup> )	CAR* meq L <sup>-1</sup>
13/06/06-23/06/06	2,5		
29/11/06-18/12/06		76	0,25
17/07/06-30/07/06			
28/05/07-18/06/07	2,6		
17/09/08-30/09/08		112	
30/10/08-14/10/08		144	0,24
29/10/08-28/11/08	2,7	304	0,23
02/12/08-15/12/08	2,4	400	0,22
07/01/08-26/01/09	1,8	600	0,20
09/02/09-20/02/09	1,7	880	0,18

$$\text{CAR} = \frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Al}^{3+}}$$

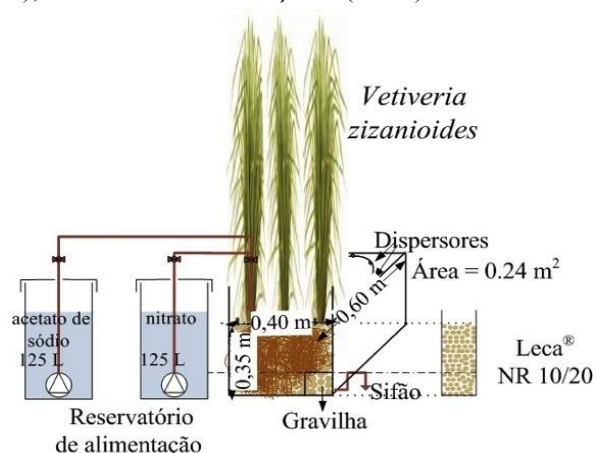
### 2.3.2.2 Desnitrificação de efluente sintético, usando acetato de sódio como fonte de carbono externa.

Estes ensaios visaram estudar a remoção de nitrato em efluente sintético, com adição de fonte de carbono externa (Março a Maio de 2009). O efluente sintético e o acetato foram preparados em separado e misturados só à entrada de cada leito (Figura 23). Neste leito, os ensaios foram planificados de modo a fazer variar a carga hidráulica e a concentração de nitrato, a taxa de inundação e C/N de acordo com a Tabela 11.

**Tabela 11 - Condições experimentais aplicadas ao leito A.**

F.	Data	TI (%)	Ch ( $L\ m^{-2}\ d^{-1}$ )	[Nt]	[N- NO <sub>3</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	CQO	C/N (g/g)	T solo (°C)	Tar (°C)
I	21/04/08 – 23/05/08	40	59±4	36±14	30±11	38±8	0,5±0,2	18±3	20±3
	26/05/08 – 13/06/08	40	79±8	134±23	99±13	68±13	0,3±0,1	18±3	20±3
	07/07/08 – 17/07/08	40	143±8	67±5	65±5	60±17	0,4±0,1	22±4	37±4
	18/07/08 – 30/07/08	40	177±29	58±6	56±5	70±25	0,6±0,2	25±3	34±6
II	02/09/08 – 17/09/08	49	238±10	64±3	62±2	81±18	0,6±0,1	20±3	27±4
	17/09/08 – 03/10/08	49	293±35	62±19	66±2	78±18	0,5±0,2	20±2	24±4
III	06/10/08 – 17/10/08	57	290±34	66±2	65±4	139±41	0,9±0,3	18±2	21±4
	20/10/08 – 06/11/08	71	289±26	65±2	64±3	131±48	0,9±0,3	15±4	18±5
	07/11/08 – 28/11/08	86	294±13	64±19	65±1	128±36	0,9±0,3	12±2	13±3
IV	07/01/09 – 26/01/09	57	288±16	86±6	84±6	238±42	1,3±0,2	8±3	9±3
	02/02/09 – 20/02/09	71	295±5	90±2	89±2	224±20	1,1±0,1	13±1	13±2
	02/12/08 – 15/12/08	86	291±11	79±29	87±2	290±46	1,4±0,2	9±3	10±3
V	01/04/09 – 24/04/09	57	298±14	111±5	109±5	235±59	0,9±0,3	14±3	22±4
	02/03/09 – 20/03/09	71	293±10	117±7	110±3	220±57	0,9±0,3	16±3	19±6
	27/04/09 – 20/05/09	86	296±15	114±2	112±3	265±51	1,0±0,2	18±3	23±7

(Média±Desvio Padrão); Número de determinações - (n ≥ 10)

**Figura 23- Esquema de alimentação do leito em ensaios de desnitrificação.**



## 2.4 Monitorização geral do sistema

O sistema foi sempre monitorizado, durante o período de realização dos ensaios, de segunda a sexta, (por vezes ao fim-de-semana), por volta das 10 horas da manhã. As leituras da T solo, foram efectuadas com um termómetro colocado no seu interior, a uma profundidade de aproximadamente 10 cm, mediu-se também a T ar, com um termómetro colocado numa parede junto aos leitos. Não foram efectuados registos de pluviosidade porque a instalação piloto, durante a época de chuva, estava coberta por uma estufa construída no local com o objectivo de proteger a instalação (Figura 24).



**Figura 24-** Instalação piloto e respectiva cobertura de plástico transparente utilizada na época de chuva.

No início de cada ensaio era fixado um valor para o caudal de alimentação. As medições de caudal, na entrada e saída de cada leito, foram efectuadas manualmente, numa válvula colocada à entrada de cada leito e no sifão de saída do líquido, com auxílio de um cronómetro.

A observação visual do sistema foi efectuada com o objectivo de detectar eventuais efeitos de toxicidade nas plantas. O crescimento das plantas foi seguido através de marcação e medida, no início de cada ensaio. Também se recolheram amostras da biomassa foliar, para posterior determinação do teor de azoto e humidade nas folhas.

As amostras de efluente de 500 mL foram recolhidas na entrada e saída de cada um dos leitos. Estas amostras foram transportadas de imediato para o laboratório e analisadas para determinação de pH, condutividade eléctrica (CE), potencial redox (Eh),

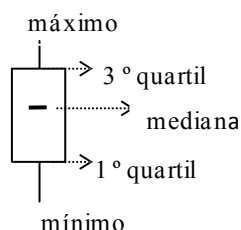
alcalinidade e oxigénio dissolvido (OD). Para os restantes parâmetros, quando não foi possível analisá-las de imediato, foram armazenadas alíquotas e conservadas a  $-20^{\circ}\text{C}$ , por curtos períodos de tempo, de acordo com o indicado em Standard Methods of Analysis (2003).

A monitorização dos diversos ensaios ocorreu através do pH, condutividade eléctrica (CE), potencial redox (Eh), carência química de oxigénio (CQO), oxigénio dissolvido (OD), azoto amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ), azoto kjeldhal (Nkj), nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) e alcalinidade, de acordo com Standard Methods of Analysis (2003) e Rodier (1989). Determinou-se também o azoto e matéria seca nas plantas, bem como o cálcio e o magnésio nas soluções de imersão das diversas matrizes. A metodologia seguida encontra-se descrita no Anexo IV.

## 2.5 Tratamento dos dados obtidos

Todos os parâmetros analisados foram tratados pelo método estatístico designado por *Box-Plot* ou *Wisker-box*, que agrupa os valores em quartis, como se mostra na Figura 25.

Usou-se para o efeito as funções estatísticas do Microsoft Excel. Nos gráficos apresentados no capítulo dos resultados e discussão, encontra-se assinalado o valor da mediana dos dados utilizados, em cada ensaio.



**Figura 25- Representação esquemática de um diagrama de “box-plot”.**

Nos gráficos apresentados e quando nos eixos das abcissas (principal e secundário) se utilizam os valores das  $\text{Ch}$ ,  $\text{C}_m$  de CQO ou de  $\text{N-NH}_4^+$ , são utilizados os respectivos valores médios. Para a CQO e todos os parâmetros inerentes ao ciclo do azoto ( $\text{N-NH}_4^+$ , Nkj,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NO}_2^-$  e Nt) optou-se (quando se achou conveniente) por calcular as respectivas cargas mássicas, porque ocorreu diminuição de caudal em cada uma das ZHA e torna-se mais perceptível a quantidade ( $\text{kg d}^{-1}$ ) possível de aplicar a cada

ZHA, bem como a respectiva carga removida e eficiência de remoção. No entanto, toda a legislação nacional referente a normas de descarga de efluentes tem como base a concentração de cada parâmetro permitida e não a respectiva carga. Sendo portanto, necessário, ter isso em atenção quando se pretende efectuar o dimensionamento de uma ZHA. As análises estatísticas foram realizadas no programa Statistica (versão 6) sendo em todos os testes usado um limiar de significância de 5%. A comparação das diferenças entre os valores de entrada e saída dos leitos, para os diversos parâmetros físico-químicos monitorizados, foi efectuada por análise de variância (ANOVA) a dois factores, sendo as suas médias avaliadas posteriormente pelo teste de Tuckey.

As eficiências de remoção e variação foram analisadas por ANOVA a um factor, sendo também as médias das eficiências de remoção e da variação entre os sistemas comparadas pelo teste de Tuckey.

A análise de regressão linear múltipla foi efectuada para verificar a possibilidade de relacionar as concentrações de azoto amoniacal, kjedhal e total, no efluente de suinicultura, tratado nos leitos B e A, com a respectiva concentração no afluente aos leitos e a carga hidráulica aplicada. Para isso recorreu-se ao programa informático Statistica 6 e, após linearização da Eq. 1.16 (Knight *et al.*, 2000 e Stone *et al.*, 2004), determinaram-se os parâmetros que permitem a sua resolução. A concentração, no efluente, obtida através de cálculo foi comparada com a observada nos ensaios.

Em geral, estes modelos são somente considerados válidos para uma determinada gama de dados limitados e utilizados na construção do próprio modelo. Assim, recorreu-se aos valores dos coeficientes propostos por Knight *et al.*, (2000) e Stone *et al.*, (2004) e calculou-se a concentração no efluente que obteríamos, caso estes modelos se aplicassem à nossa ZHA. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) foram calculados e considerou-se a regressão significativa para  $p < 0,05$ .

### 3 Resultados e discussão

---

Este capítulo incide sobre o estudo da capacidade da *Vetiveria zizanioides*, enraizada em leitos de argila expandida, depurar efluentes de suinicultura, cujo elevado teor em MO e compostos azotados tem sido largamente descrito.

Assim, apresentam-se os resultados obtidos: na selecção e caracterização da matriz de enraizamento, 3.1; no estudo da influência da carga orgânica mássica sobre a eficiência de remoção de MO (CQO), 3.2; na análise da influência do teor em azoto amoniacal no desempenho dos leitos e na toxicidade sobre a *Vetiveria zizanioides* 3.3; no estudo dos mecanismos envolvidos na remoção de azoto amoniacal em efluente de suinicultura, (3.4.1); dada a complexidade do efluente de suinicultura, foi também avaliado o desempenho dos leitos na presença de efluente sintético, por forma a detectar efeitos da presença de eventuais compostos tóxicos no efluente real (3.4.2).

No ponto 3.5 avaliou-se a possibilidade de utilizar leitos piloto a operar em modo de escoamento vertical para promover a remoção de azoto nítrico. Possíveis efeitos fitotóxicos na *Vetiveria zizanioides* causados pela aplicação de efluente com  $[N-NO_3^-] \leq 110 \text{ mg L}^{-1}$  foram também estudados. Os ensaios foram efectuados com efluente sintético, preparado com sais de nitrato e acetato de sódio como fonte de carbono externa, como descrito em 3.5.

#### 3.1 Selecção e caracterização das matrizes

A capacidade tampão da matriz foi testada na presença de sulfato de amónio (SA) e efluente de suinicultura com concentrações de 500, 1000 e 1500  $\text{mg L}^{-1}$  em  $N-NH_4^+$  e 100, 500 e 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $N-NH_4^+$ , respectivamente. Nas Figura 26 e 27 encontram-se os resultados obtidos.

O estudo da influência do tempo de contacto entre matriz e a solução de SA revela que nos primeiros trinta minutos o pH aumentou para todas as matrizes, após o que permaneceu constante e a rondar 7,5 para a matriz A e 8,5 para B e C (Figura 26), pelo que B e C atingem o pH adequado para promover a desnitrificação.

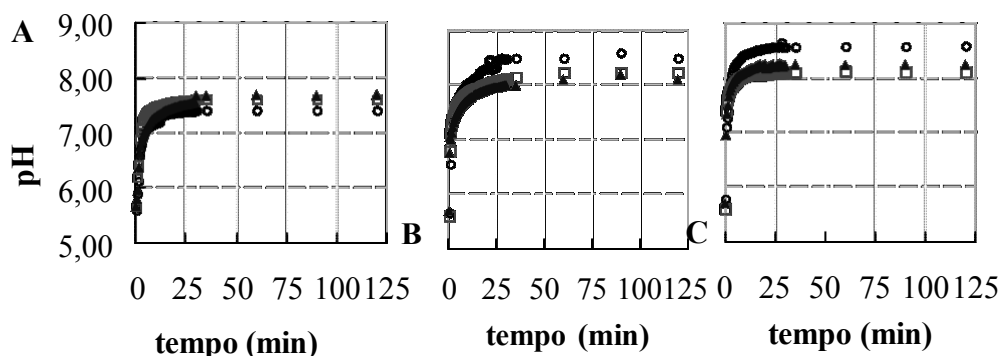


Figura 26- Influência do tempo de contacto das matrizes A, B e C com soluções aquosas de sulfato de amónio no pH final da solução (500, 1000 e 1500 mg L<sup>-1</sup> N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 100g matriz/L de solução).

A influência do teor em MO do efluente na capacidade tampão da matriz é observável nos ensaios efectuados com o efluente suinícola (Figura 27). O efluente diluído a 100, 500 e 1000 mg L<sup>-1</sup> em N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, conduziu ao CQO de 836, 4180 e 8364 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Na presença de MO o pH mantém a tendência de estabilização acima de 8 ( $8,1 \leq pH_A \leq 8,2$ ;  $8,2 \leq pH_B \leq 8,4$ ). No entanto, na matriz C, podemos observar claramente que para 100 mg L<sup>-1</sup> N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o pH atingiu um máximo de 8,7, não tendo estabilizado (Figura 27, C).

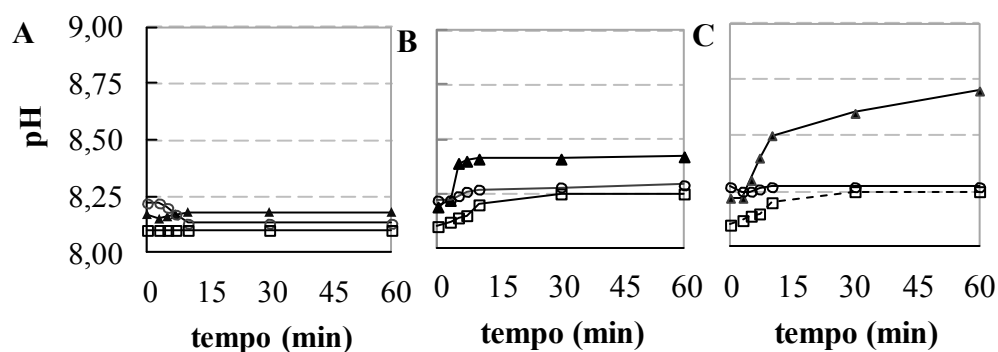


Figura 27- Variação do pH em efluente com diferentes concentrações de  $N-NH_4^+$  (0, 500 e 1000 mg L<sup>-1</sup>) ao longo do tempo (0 a 60 minutos) para as matrizes A, B e C; (▲) 100 mg L<sup>-1</sup> N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; (□) 500 mg L<sup>-1</sup> N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; (○) 1000 mg L<sup>-1</sup> N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

A capacidade de adsorção/absorção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> destas três matrizes de argila expandida foi analisada através dos ensaios descritos no ponto 2.2.1, em que as várias matrizes foram submersas em 50, 100, 500, 1000 e 1500 mg L<sup>-1</sup> N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a pH inicial de 5,6. Os testes foram efectuados durante cerca de três horas, para garantir que o pH já se encontrava estabilizado. A concentração de azoto amoniacal permaneceu constante ao longo do tempo, pelo que nenhuma das matrizes possuía capacidade de adsorção de azoto amoniacal.

A capacidade de troca iónica foi avaliada pela quantificação dos iões cálcio e magnésio, após uma hora de permanência de cada uma das matrizes em solução de sulfato de amónio de concentração 500, 1000 e 1500 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados mostram que ocorreu troca de catiões entre a solução e a matriz (Tabela 12). O ião de troca deve ter sido essencialmente o ião H<sup>+</sup>, dado que o pH das soluções após a sua imersão nas soluções de sulfato de amónio aumentou (Figura 26).

**Tabela 12- Concentração de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>) nas soluções de sulfato de amónio com [N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] a 500, 1000 e 1500 mg L<sup>-1</sup>, após 60 min de contacto com as matrizes (100 g matriz/L).**

	[N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )		
	500	1000	1500
<b>Ca<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>			
A	87 ±1,1	200 ±0,8	105 ±1,2
B	220 ±1,3	320 ±1,1	335 ±0,7
C	464 ±0,5	771 ±0,7	715 ±0,9
<b>Mg<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>			
A	7 ±1,1	10 ±0,06	0,23 ±1,2
B	20 ±1,3	26 ±0,1	32 ±0,7
C	28 ±0,5	43 ±0,7	55 ±0,9

(Média±Desvio Padrão); Número de determinações- (n≥7)

As matrizes não possuem capacidade de troca de azoto amoniacal com os catiões Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. O azoto amoniacal em solução permaneceu constante durante os vários ensaios e para as diversas concentrações. A matriz B apresentou uma capacidade de libertar até 220 ± 1,3 mg L<sup>-1</sup> Ca<sup>2+</sup> e 20 ± 1,3 mg L<sup>-1</sup> Mg<sup>2+</sup> na presença de 500 mg L<sup>-1</sup> N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

A densidade aparente das três matrizes foi determinada conforme descrito em 2.2.1, os valores obtidos encontram-se na Tabela 13.

**Tabela 13- Densidade aparente de A, B e C**

	Densidade ( kgm <sup>-3</sup> )
A	520±1,1
B	660 ±1,3
C	833±0,5

(Média±Desvio Padrão); Número de determinações (n=3)

O volume de vazios da matriz B foi determinado de acordo com o referido em 2.2.1.5. O volume de vazios medido foi de 360 mL e a que corresponde uma percentagem de vazios de 36%. Não é possível determinar à escala laboratorial, o espaço ocupado pelo

sistema radicular das plantas, que irá diminuir o espaço de vazios da matriz. Quando as plantas se encontravam bastante bem estabelecidas (Junho de 2006), verificou-se que o volume de vazios dos leitos diminuiu para cerca de 33%.

Com base na Eq. 2.1 e admitindo como diâmetro médio ( $D_{95}$ ) das partículas da matriz B, 0,18 m a condutividade hidráulica ( $k_B$ ) será  $2,6 \times 10^{-7} \text{ m d}^{-1}$ .

### **3.1.1 Características da matriz seleccionada**

Atendendo a que se pretendia uma matriz que possuísse capacidade tampão, para evitar grandes oscilações de pH durante os processos de remoção de azoto amoniacal, nitrificação/denitrificação, com densidade que após enraizamento das plantas permitisse variar as taxas de inundação sem flutuar e que efectuasse troca de catiões com a solução, a matriz seleccionada foi a matriz B. O pH de soluções de sulfato de amónio ou suinicultura a  $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$  estabilizou em 8,5 e 8,3, respectivamente. Esta matriz, tal como as outras testadas, não adsorve azoto amoniacal. A troca de catiões entre a matriz e a solução de  $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$  foi até  $220 \pm 1,3 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Ca}^{2+}$  e  $20 \pm 1,3 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Mg}^{2+}$ . A densidade aparente é  $660 \pm 1,3 \text{ kg m}^{-3}$  e o volume de vazios de 36%.

## **3.2 Análise da eficiência de remoção de MO de efluente de suinicultura por ZHA plantada com *Vetiveria zizanioides*. Alimentação em regime pulsado**

Conforme descrito no capítulo de materiais e métodos, os leitos foram alimentados de forma pulsada durante dois períodos de tempo distintos, um de Setembro a Novembro de 2005, com efluente recolhido na 4ª lagoa (Tabela 2) e o outro de Janeiro a Maio de 2006 com efluente da 3ª lagoa (Tabela 2). Os resultados e a respectiva discussão são apresentados em dois pontos separados, e por ordem cronológica. A opção por trabalhar com alimentação em modo pulsado visou permitir um maior afluxo de oxigénio aos leitos. A taxa de inundação (TI) de 60% pretendia simular condições de hidroponia idênticas às existentes, quando a *Vetiveria zizanioides* é utilizada para tratar efluentes de suinicultura, em jangada flutuante.

### 3.2.1 Influência da carga orgânica mássica

Estes ensaios foram planeados para aumentar as cargas mássicas ( $C_m$ ) em MO expressa em CQO mantendo a Ch constante e a  $150 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Na Tabela 6 e Figura 28 estão resumidas as condições de alimentação aplicadas aos quatro leitos alimentados em paralelo, em conjuntos de dois, A e B, e C e D.

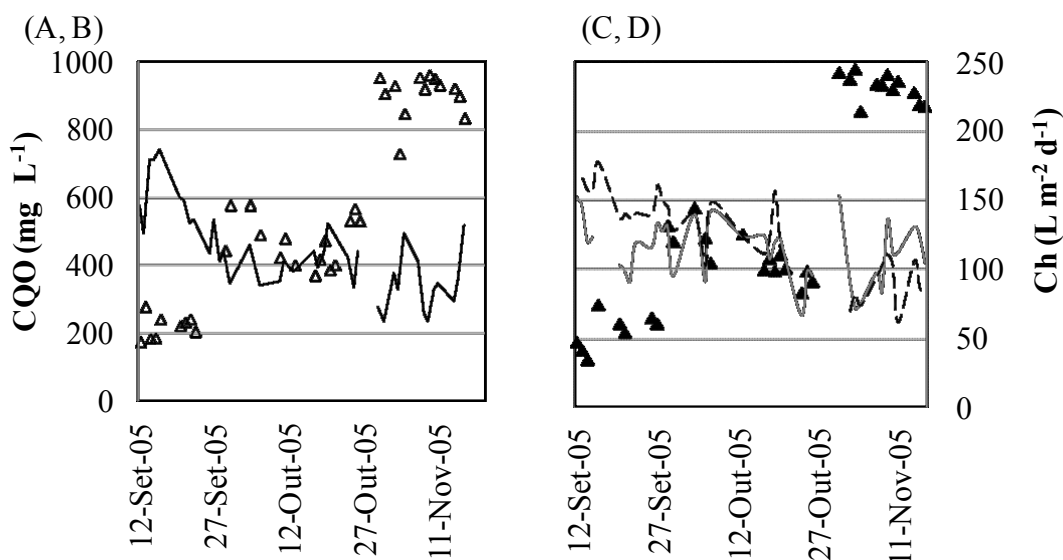


Figura 28 – Característica

N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> A e B Δ CQO A e B

Ch A

Como observável, não foi possível manter as Ch constantes devido à perda de carga nos reservatórios de alimentação onde se encontravam as bombas. Os resultados referentes aos leitos C e D (CE, pH e Eh) constam do Anexo V, os restantes e para cada parâmetro, são apresentados em conjunto para os quatro leitos.

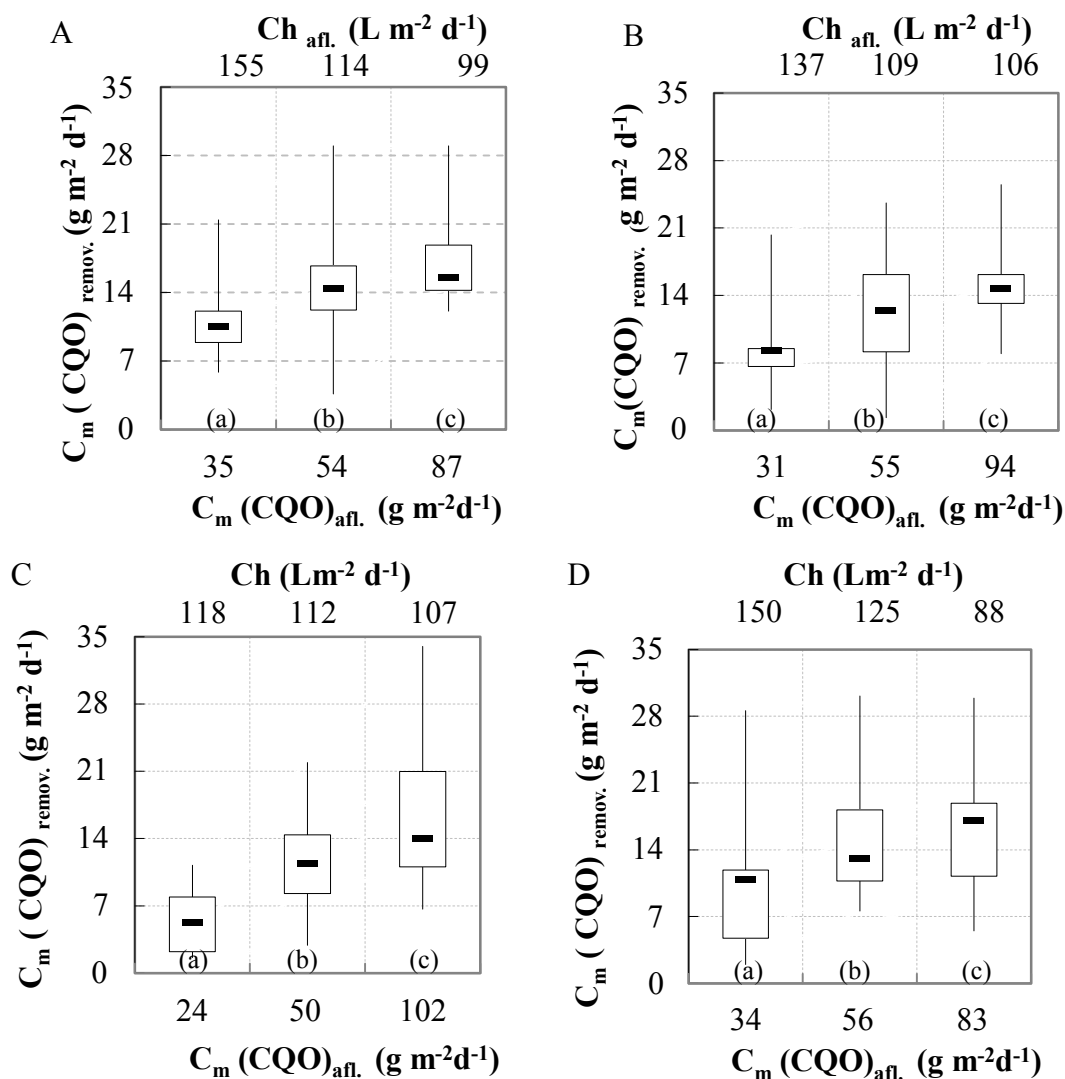
### 3.2.2 Influência da carga orgânica mássica e da carga hidráulica

A capacidade de remoção de MO foi quantificada através do cálculo da  $C_{mOrg}$  removida, expressa em CQO, para cada uma das condições iniciais e cada um dos leitos (Figura 29). Dado que ocorre alteração de caudal entre a entrada e a saída a eficiência de remoção foi estimada com base na carga mássica.

A eficiência de remoção foi estimada pelo quociente entre a carga efluente e afluente ao leito, sendo o caudal de entrada similar ao de saída dos leitos esta razão é igual a  $(C/C_0)$ , sendo  $\eta$  (%) =  $(1 - (C/C_0)) \times 100$ , em que C é a concentração na saída e  $C_0$  na entrada do leito. Em todos os ensaios verificou-se a remoção de matéria orgânica.



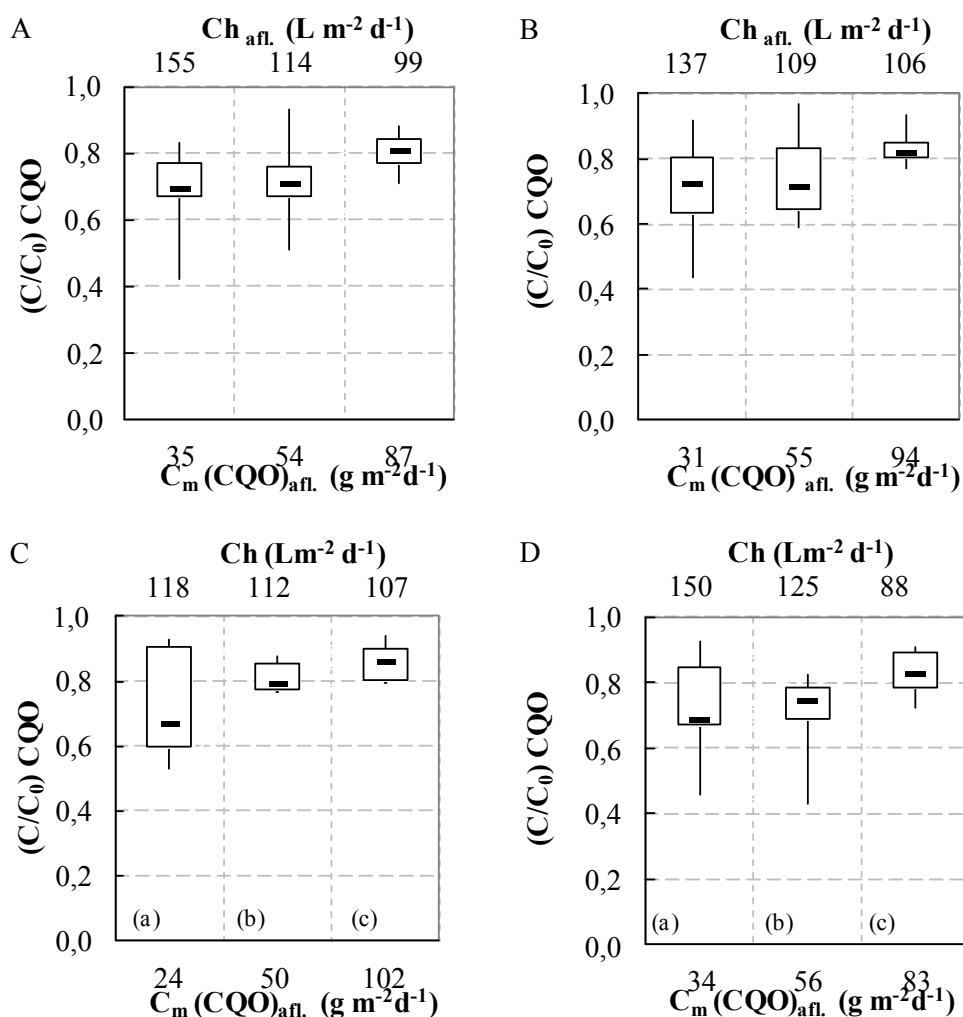
Os leitos reagiram de modo similar à presença de afluentes com CQO médio de 250, 500 e 1000 mg L<sup>-1</sup>. As C<sub>m</sub>Org médias removidas aumentam com a carga aplicada até 15 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (11 ± 5, 15 ± 7 e 17 ± 5 g CQO m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> no leito A, 9 ± 5; 12 ± 6 e 15 ± 4 g CQO m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> no leito B, 6 ± 5; 11 ± 5 e 17 ± 8 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e 12 ± 9,7; 15 ± 6,2 e 16 ± 8,2 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> no leito D), Figura 29.



**Figura 29-** Influência da C<sub>m</sub>(Org) e Ch na eficiência de remoção de MO nos leitos A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 Lh<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%, efluente de suinicultura diluído a (a) 250, (b) 500, (c) 1000 mg L<sup>-1</sup> (CQO).

A tendência de variação das medianas, em cada um dos leitos, indicia um ligeiro aumento de carga removida, em função da carga aplicada, com tendência para estabilizar em termos absolutos acima dos 50 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> com  $\eta_{\text{CQO}} \leq 30\%$  (Figura 30). Note-se que a Ch média, nos leitos A e D, diminuiu à medida que o teor em CQO no afluente aumentou

o que se traduziu em TRH maiores e eventual depleção de  $O_2$  dissolvido. Contudo, se se atender à biodegradabilidade do efluente ( $CBO_5/CQO \approx 0,23$ ), a redução em MO no efluente, em cada ensaio parece corresponder, aproximadamente, à quantidade de  $CBO_5$  presente no afluente e susceptível de ser removida por processos biológicos. Não sendo o teor em OD um factor limitante do processo. Não se observaram quaisquer efeitos de toxicidade sobre as plantas durante estes ensaios.

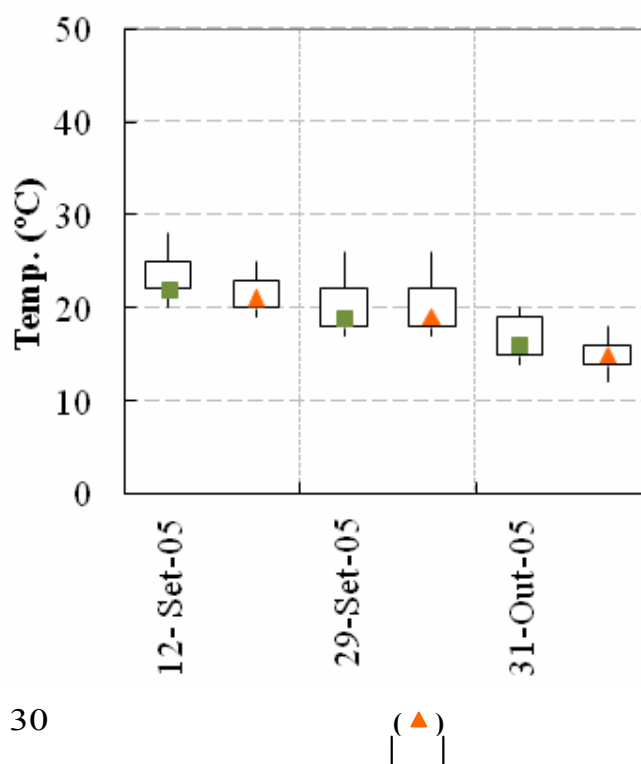


**Figura 30-** Influência da  $C_m(\text{Org})$  e  $C_m(\text{N-NH}_4^+)$  na eficiência de remoção de MO nos leitos A, B C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos  $d^{-1}$ , 5  $Lh^{-1}$ , 1 h ciclo $^{-1}$ , TI 60%, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c)- 1000  $mg L^{-1}$  (CQO).

Os ensaios decorreram entre o final do Verão e o Outono e as  $T$  médias diminuíram cerca de  $10^\circ C$  (Figura 31) aquando do ensaio com maior teor de CQO (1000  $mg L^{-1}$ ). Apesar da solubilidade do  $O_2$  aumentar com a diminuição da  $T$ , a eficiência não aumentou ficando por esclarecer de que modo o OD influenciou este

sistema dado que não foi monitorizado. A temperatura no interior do leito apresentou menores variações.

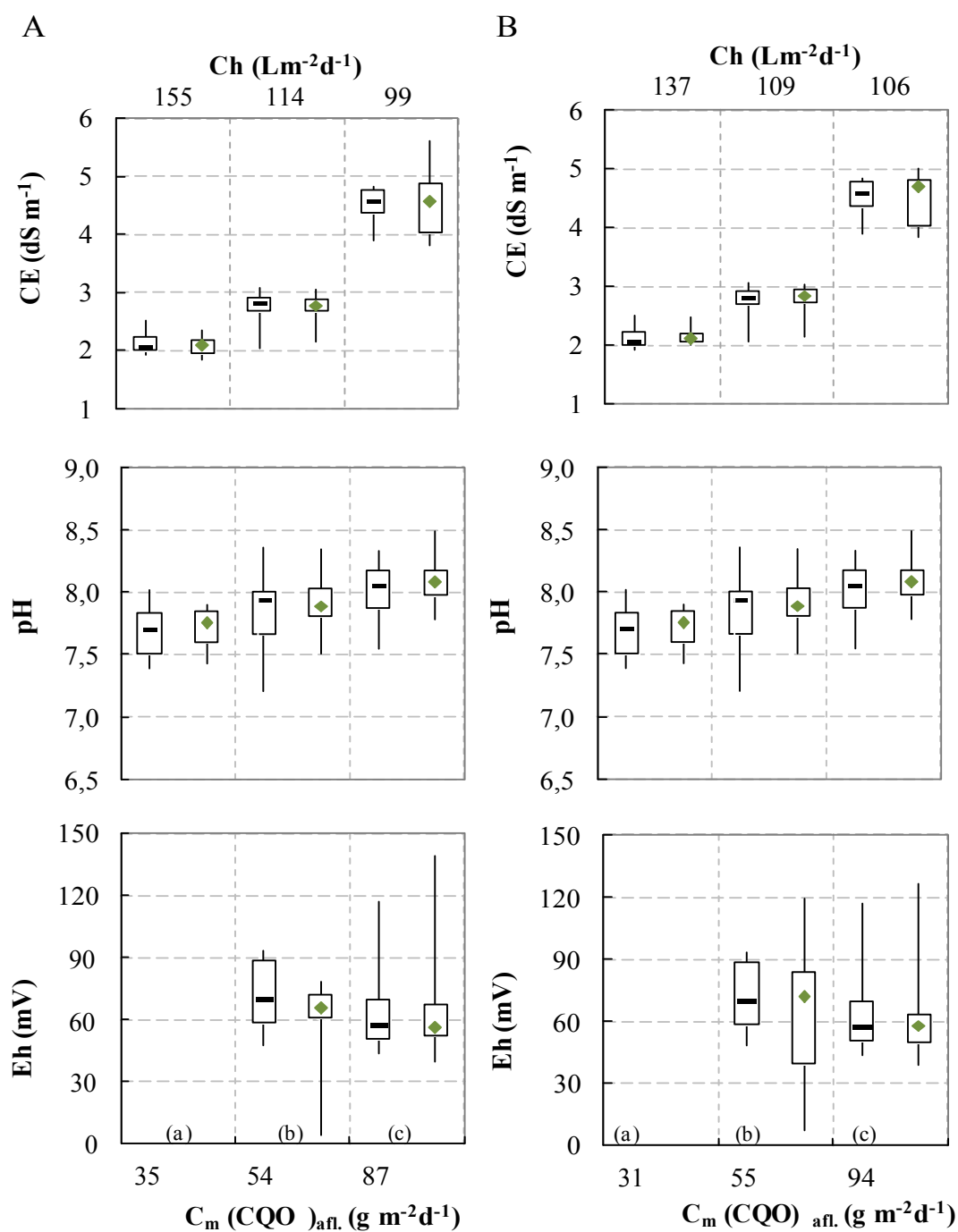
Não se detectaram efeitos de toxicidade nas plantas nem sintomas de carência de micronutrientes, através da inspecção visual das plantas. A *Vetiveria zizanioides* apresentou sempre um aspecto de grande vitalidade e foi notório o crescimento da biomassa vegetal (Figura 35).



Outros parâmetros físico-químicos indicadores de alterações das condições operacionais ou da ocorrência de mecanismos de transformação dos principais poluentes do efluente (compostos azotados) são apresentados em seguida.

### 3.2.2.1 Evolução da CE, pH, Eh

A condutividade eléctrica (CE) do afluente variou de 1,9 até 5,0 dS m<sup>-1</sup> consoante a quantidade de efluente de suinicultura que foi utilizado. A variação da CE, pH e Eh dos leitos A e B encontra-se na Figura 32 e a dos leitos C e D no Anexo V (Figura A.1, para os leitos C e D não se mediu o Eh). Note-se que na passagem por cada um dos leitos não ocorreram diferenças significativas nos valores de condutividade ( $p > 0,05$ ). Assim, a evapotranspiração, bem com a precipitação de sais no interior dos leitos foi irrelevante.



**Figura 3** Influência da  $C_m(\text{Org})$  e da  $Ch$  na  $CE$ ,  $pH$  e  $Eh$  dos leitos de efluente de suinicultura. Alimentação pulsada, 6 ciclos  $\text{d}^{-1}$ , 5 h ciclo $^{-1}$ , TI 60%,  $\epsilon = 0,5$  m $^2$   $\text{kg}^{-1}$   $\text{d}^{-1}$ . (a)<sup>3</sup> - 250, (b) - 500, (c) - 1000  $\text{mg L}^{-1}$  (CQO).

<sup>3</sup> (a), (b) e (c) – teor médio de CQO.

A gama de condutividades a que a *Vetiveria zizanioides* foi sujeita foi menor que  $8 \text{ dS m}^{-1}$ , considerado o limite a partir do qual o crescimento da planta pode ser afectado (Truong *et al.*, 2000). Nestes ensaios não se efectuaram medições da biomassa vegetal mas procedeu-se à observação visual para detectar prováveis efeitos de toxicidade. As plantas apresentaram um bom desenvolvimento e um aspecto bastante saudável (Figura 35).

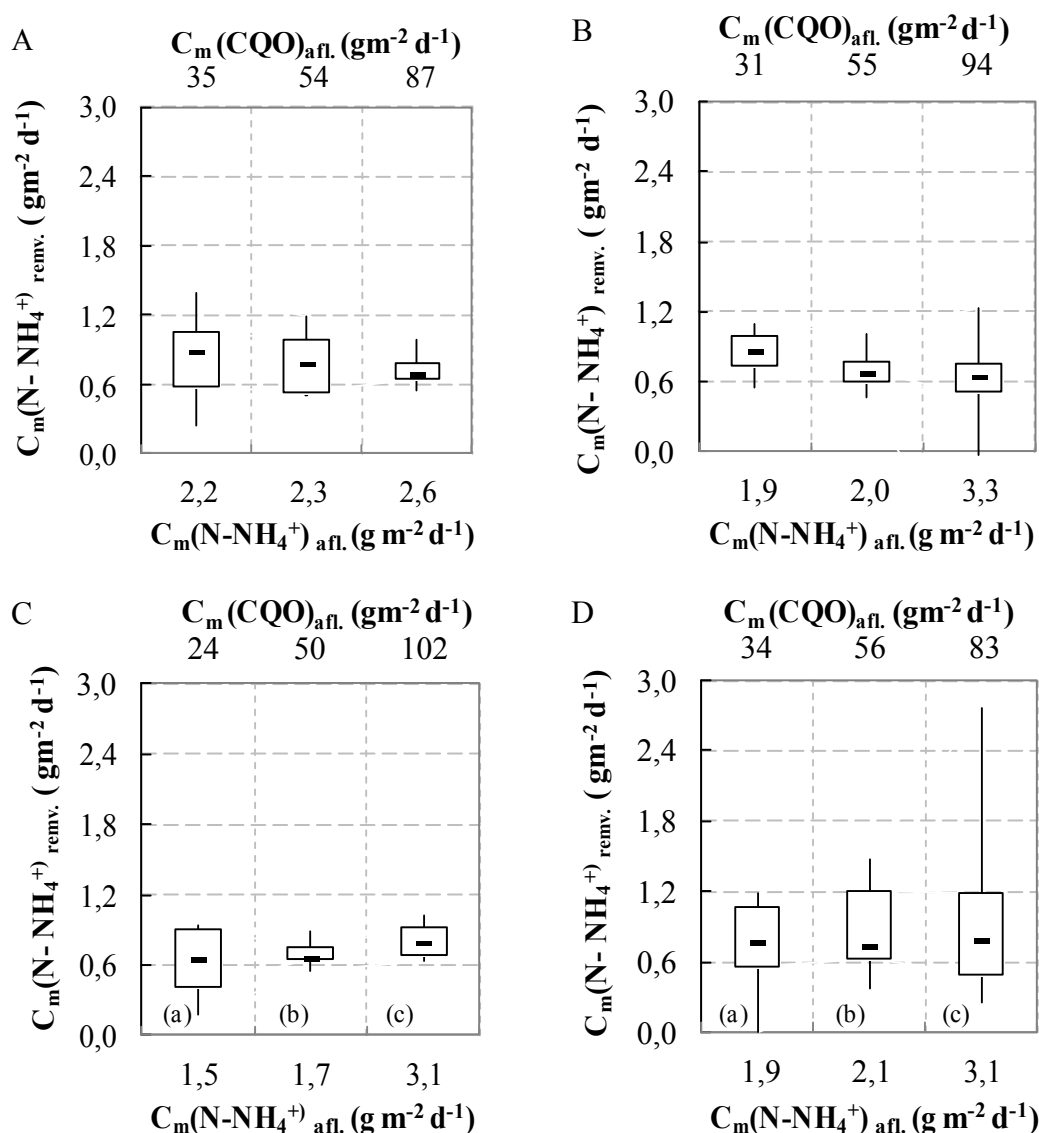
O comportamento do pH é similar ao da CE não tendo ocorrido variação significativa (Figura 32). As reacções químicas e biológicas que possam ter ocorrido, não alteram significativamente ( $p>0,05$ ) os valores de pH, provavelmente porque o efluente de suinicultura tinha suficiente alcalinidade, para impedir tais variações, em caso de produção de iões  $\text{H}^+$ . Embora no primeiro ensaio efectuado, em ambos os leitos (cargas médias de CQO de  $35$  e  $31 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) se tenha notado que o pH no efluente diminuiu ligeiramente, causado eventualmente pela remoção de azoto amoniacal e de MO, o teor em nitrato manteve-se constante.

O potencial redox (Eh) só foi medido no segundo e terceiro ensaios (Figura 32). Os valores encontravam-se numa zona considerada reduzida ( $-100 \leq \text{Eh} \leq +100$ ) (Szögi *et al.*, 2004), permitindo que o nitrato, se presente, aceitasse electrões provenientes de reacções de oxidação. Como poderemos ver mais adiante, as cargas de nitrato no afluente variaram de  $2,2 \pm 0,5$  a  $0,1 \pm 0,1 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Observa-se uma ligeira diminuição do Eh no efluente indiciando que algumas das espécie químicas presentes na solução sofreram alteração do seu estado oxidativo, por exemplo diminuição do teor em nitrato ou oxigénio. Os valores de Eh medidos, são indicativos da presença de baixa oxigenação no interior dos leitos, crê-se provocada pela elevada taxa de inundação (60%) e eventualmente pelo teor em CQO do afluente utilizado.

### **3.2.3 Influência da carga mássica de azoto amoniacal e de MO na evolução dos compostos de azoto**

Os leitos foram alimentados com  $13 \pm 3,4 \leq [\text{N-NH}_4^+] \leq 37 \pm 8,4 \text{ mg L}^{-1}$  e as cargas mássicas em N aplicadas a cada um dos leitos não apresentaram diferenças significativas

( $p>0,05$ ). Nota-se uma ligeira tendência para as cargas de azoto amoniacal removidas diminuírem quando as cargas mássicas de CQO aumentam (Figura 33).



**Figura 33- Influência da  $C_m(N-NH_4^+)$  e da  $C_m(Org)$  na remoção de  $N-NH_4^+$  nos leitos A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos  $d^{-1}$ , 5 L  $h^{-1}$ , 1 h ciclo $^{-1}$ , TI 60%, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c)- 1000 mg  $L^{-1}$  (CQO).**

A eficiência de remoção diminuiu com o aumento das  $C_m(N-NH_4^+)$  e  $C_m(CQO)$  (Figura 34) sendo este decréscimo mais acentuado quando se comparam os ensaios b com c (em que a CQO passou de 500 para 1000 mg  $L^{-1}$ ) em todos os leitos. O aumento do teor em MO pode ter contribuído para a diminuição do teor em OD, que conjuntamente com a TI utilizadas (60%) diminuiu a taxa de oxidação do azoto amoniacal. A nitrificação não ocorreu.

A razão  $\text{CBO}_5/\text{N}$  aumentou ao longo dos ensaios, devido ao aumento do teor em CQO, os valores médios variaram entre  $4 \pm 1$  a  $7 \pm 2$ , muito superiores aos considerados como ideais para o desenvolvimento dos microrganismos nitrificantes, inviabilizando a nitrificação (Metcalf & Eddy, 2003).

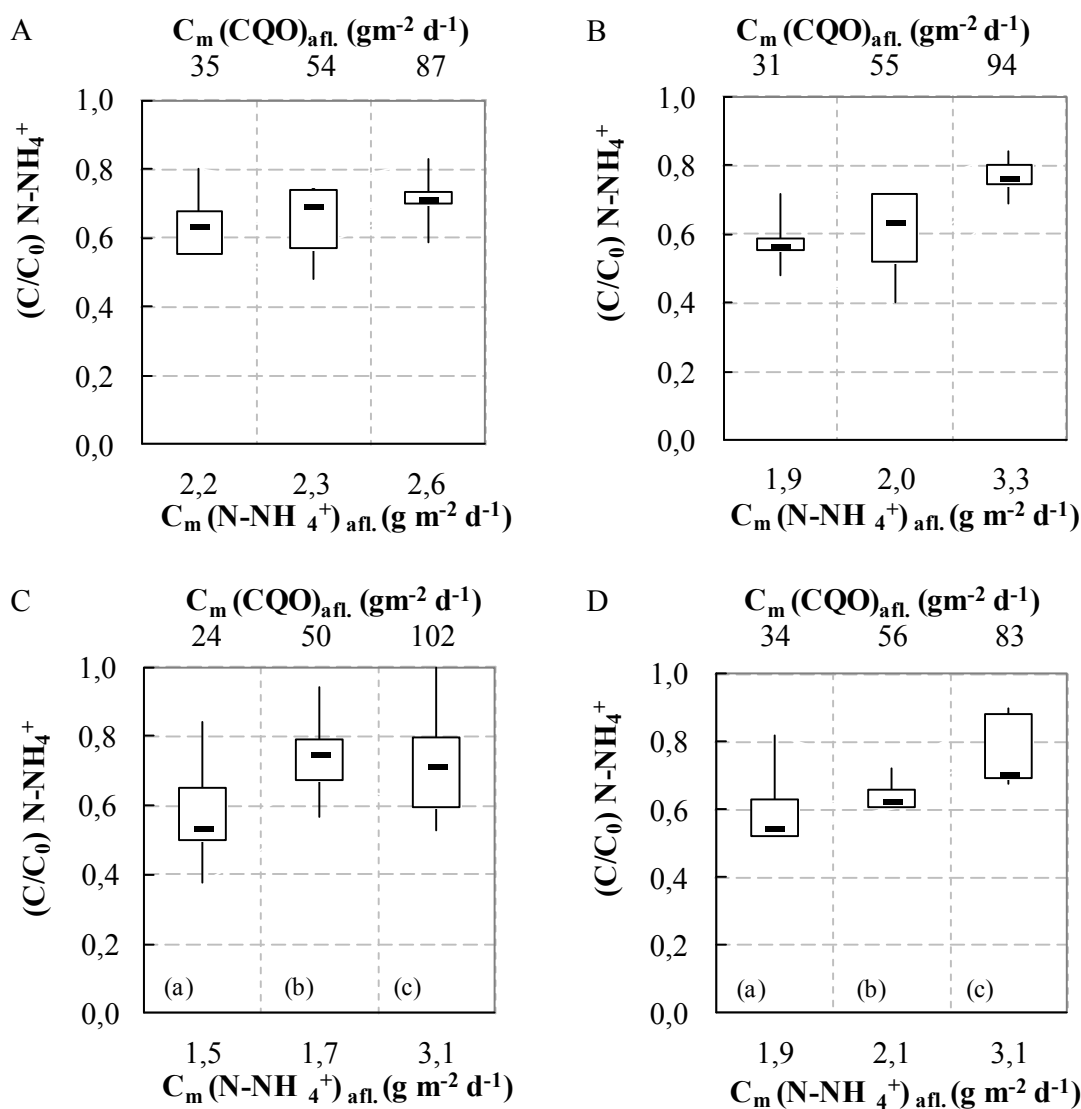


Figura 34- Influência da  $C_m(\text{Org})$  e da  $C_m(\text{N-NH}_4^+)$  na eficiência de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  nos leitos A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos  $\text{d}^{-1}$ ,  $5 \text{ L h}^{-1}$ , 1 h ciclo $^{-1}$ , TI 60%, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c) - 1000  $\text{mg L}^{-1}$  (CQO).

### 3.2.3.1 Assimilação

A remoção de azoto amoniacal verificada nestes leitos foi essencialmente devido à sua assimilação pela biomassa vegetal, pois durante o período em que decorreram os ensaios as plantas cresceram e apesar de a sua medição não ter sido efectuada, a sua densidade também aumentou (Figura 35).



Figura 35 - Aspecto dos leitos, em Setembro (a) e Novembro (b) de 2005. Alimentação pulsada, 6 ciclos  $d^{-1}$ , 5 L  $h^{-1}$ , 1 h ciclo $^{-1}$ , TI 60%, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c)- 1000 mg  $L^{-1}$  (CQO).

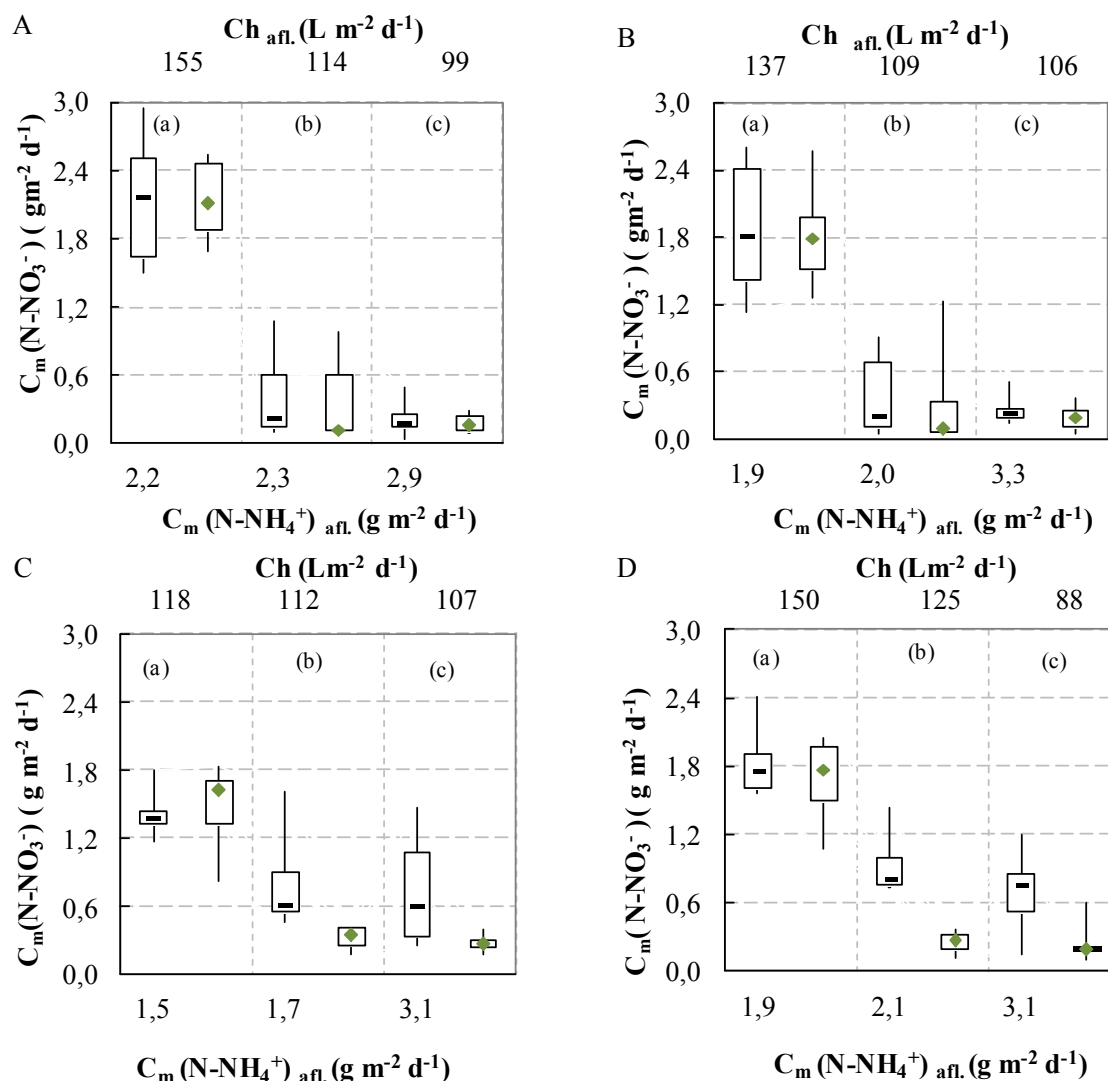
### 3.2.3.2 Volatilização

A volatilização do amoníaco é uma das vias através das quais o teor em azoto amoniacal pode ser reduzido, depende do pH e da temperatura (*Eq. 1.9 e 1.11*). A percentagem de amoníaco susceptível de ser removida por volatilização foi cerca de 3%, donde se pode inferir a pequena contribuição deste mecanismo na diminuição do azoto amoniacal. Também a sua adsorção pela matriz do substrato é outro mecanismo com pouco impacto, pois nos testes de caracterização que se efectuaram, constatou-se que não possuía a capacidade de adsorver azoto amoniacal.

### 3.2.3.3 Nitrificação

A nitrificação é um dos processos através dos quais o azoto amoniacal pode ser retirado de um efluente. As cargas mássicas de nitrato aplicadas bem como as de saída dos leitos A e B, não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) (Figura 36). Pelo que se pode inferir a nitrificação não ocorreu, ou eventualmente terá sido seguida de desnitrificação. No entanto, o pH não se alterou, sendo indicativo da não ocorrência de processos que alterem a concentração de  $H^+$ , da presença de suficiente alcalinidade do afluente ou ainda da capacidade tampão da matriz do substrato.





8 Figura 36- Influência de  $C_m(N-NH_4^+)$  e da  $Ch$  na evolução de  $C_m(N-NO_3^-)$  no efluente ( ). Alimentação pulsada, 6 ciclos, 60% TI, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c) - 1000 mg L<sup>-1</sup> (CQO).

As condições operatórias (Tabela 6) nomeadamente a TI de 60%, C/N e TRH entre 15 a 23 h podem ter contribuído para que a nitrificação microbiana não ocorresse. Nos leitos C e D, no segundo e terceiro ensaios, ocorreu desnitrificação com conseqüente diminuição das cargas de nitrato do afluente, apesar das condições operatórias serem idênticas.

### 3.2.4 Conclusões

Os quatro leitos apresentaram uma capacidade média de remoção de MO de  $15 \text{ g CQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Não se observaram efeitos fitotóxicos para efluentes com CQO até  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . No entanto, o aumento da  $C_{m\text{Org}}$  diminuiu o desempenho da ZHA, sendo esta diminuição mais acentuada quando a CQO do efluente passou de 500 para  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Tabela 14).

**Tabela 14- Variação das eficiências de remoção de CQO nos leitos A , B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos  $\text{d}^{-1}$ ,  $5 \text{ L h}^{-1}$ ,  $1 \text{ h ciclo}^{-1}$ , TI 60%, efluente de suinicultura (a) - 250, (b) - 500, (c)-  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (CQO).**

	Ch ( $\text{L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	Cm (CQO) ( $\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	$\eta$ (%)
<b>Leito A</b>			
12/09/05- 27/09/05	$155 \pm 26$	$35 \pm 6$	$30 \pm 18$
29/09/05 - 27/10/05	$114 \pm 25$	$54 \pm 8$	$27 \pm 15$
31/11/05 - 16/11/05	$99 \pm 25$	$87 \pm 20$	$19 \pm 4$
<b>Leito B</b>			
12/09/05- 27/09/05	$137 \pm 25$	$31 \pm 9$	$29 \pm 17$
29/09/05 - 27/10/05	$109 \pm 45$	$55 \pm 16$	$26 \pm 11^*$
31/11/05 - 16/11/05	$106 \pm 27$	$94 \pm 24$	$16 \pm 5^*$
<b>Leito C</b>			
12/09/05- 27/09/05	$118 \pm 2$	$24 \pm 5$	$27 \pm 13^*$
29/09/05 - 27/10/05	$112 \pm 21$	$50 \pm 14$	$19 \pm 6^*$
31/11/05 - 16/11/05	$107 \pm 22$	$102 \pm 24$	$14 \pm 6^*$
<b>Leito D</b>			
12/09/05- 27/09/05	$150 \pm 14$	$34 \pm 1$	$28 \pm 1$
29/09/05 - 27/10/05	$125 \pm 19$	$56 \pm 11$	$28 \pm 16$
31/11/05 - 16/11/05	$88 \pm 16$	$83 \pm 9$	$17 \pm 9$

O TRH parece não ter grande influência nos resultados (*vide* Tabela 14, leitos B\* e C\*), provavelmente porque a biodegradabilidade do afluente utilizado era pequena. A quantidade de MO removida parece ter sido igual à  $\text{CBO}_5$  presente no afluente, ou porque outros processos, que não a oxidação biológica da MO, estiveram envolvidos na sua remoção e que sejam pouco dependentes do TRH.

Também Kantawanichkul *et al.*, (1999) num leito piloto plantado com *Vetiveria zizanioides*, observaram que a duplicação de CQO de 314 para  $601 \text{ mg L}^{-1}$  (mantendo a mesma carga hidráulica aplicada) diminuía a eficiência de remoção de 90,4 para 78,7%. A diminuição do tempo de contacto entre os microrganismos e MO foi apontado como uma possível causa de diminuição da eficiência de remoção.

O azoto amoniacal removido foi essencialmente por assimilação pela biomassa vegetal, pois a nitrificação não ocorreu provavelmente devido às condições operatórias desfavoráveis, TI a 60% e  $\text{CBO}_5/\text{N} > 4 \pm 1$ .

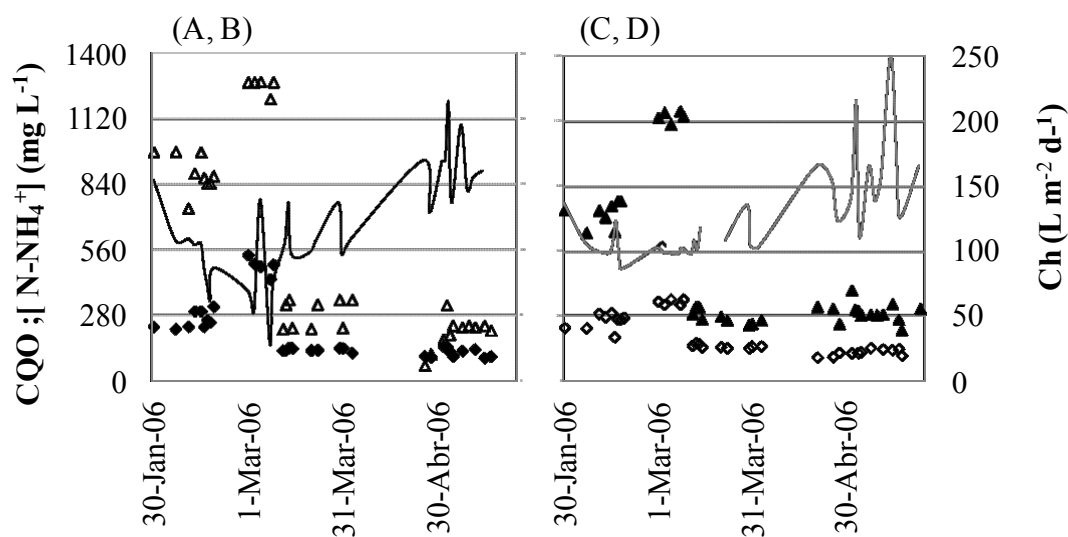
Através de inspecção visual, concluiu-se, que o tratamento de efluente de suinicultura,  $220 \pm 6 \leq [\text{CQO}] \leq 933 \pm 28 \text{ mg L}^{-1}$  ( $36 \leq [\text{CBO}_5] \leq 250 \text{ mg L}^{-1}$ ), em condições de alagamento,  $\text{TI} = 60\%$  e  $\text{CE} \leq 5 \text{ dS m}^{-1}$ , não afectou o crescimento da *Vetiveria zizanioides*, nem se observaram quaisquer efeitos de fitotoxicidade.

### **3.3 Estudo da influência da carga mássica em azoto amoniacal no desempenho da ZHA plantada com *Vetiveria zizanioides*. Alimentação em regime pulsado**

Pretendeu-se com estes ensaios estudar o efeito do azoto amoniacal até 500 mg L<sup>-1</sup> sobre a *Vetiveria zizanioides*, em ambiente de ZHA, com TI de 60%. O efluente de suinicultura utilizado nestes ensaios foi recolhido na entrada da terceira lagoa existente na exploração suinícola (Figura 14; Tabela 2), com teores mais elevados em azoto amoniacal que nos ensaios referidos em 3.2. Os leitos foram alimentados em paralelo, leitos A e B; C e D, na Tabela 7 e Figura 37 estão indicadas as condições de alimentação aplicadas a cada um dos leitos. Os dados referentes à evolução de pH e CE dos leitos C e D são apresentados no Anexo VI.

Os leitos foram alimentados com cinco concentrações de azoto amoniacal, agrupadas em quatro ensaios. No primeiro ensaio (a) as concentrações de azoto amoniacal aplicadas a todos os leitos foram próximas de 250 mg L<sup>-1</sup>. No segundo ensaio (b, b') optou-se por alimentar os A e B com teores de azoto amoniacal próximos de 500 mg L<sup>-1</sup> e 350 mg L<sup>-1</sup> nos leitos C e D. A *Vetiveria zizanioides* dos leitos A e B apresentou sinais de toxicidade e amarelecimento das folhas. Para evitar a sua morte lavaram-se os leitos com água corrente e diminuiu-se a concentração de azoto amoniacal em todos os leitos para cerca de 150 mg L<sup>-1</sup> (3º ensaio, c). As plantas do leito A continuaram a apresentar sinais de toxicidade e as raízes apodreceram. Interromperam-se os ensaios e replantou-se o leito A. Após o período de pausa dos trabalhos, como o leito A tinha sido replantado, optou-se por trabalhar, em todos os leitos com concentração idêntica e próxima de 120 mg L<sup>-1</sup>.

Os ensaios foram efectuados no período de Inverno e início da Primavera tendo a T ar aumentado cerca de 10 °C entre o início e o final dos ensaios. A T no interior dos leitos foi sempre ligeiramente inferior à do ar (Tabela 7). As temperaturas do ar registadas durante estes ensaios encontram-se acima dos valores considerados capazes de interferir com o crescimento e desenvolvimento desta planta.



**Figura 37- Variação** de  $N-NH_4^+$  (A, B), CQO (A, B), Ch (C, D) e CQO (C, D) no efluente de suinicultura, 6 ciclos  $d^{-1}$ , 5  $L h^{-1}$ , 1 h ciclo $^{-1}$ , TI 60%.

### 3.3.1 Evolução do pH e CE

O pH apresentou-se ligeiramente alcalino, não se alterando no decurso dos ensaios ( $p > 0,05$ ) (Figura 38). A concentração de  $N-NH_4^+$ , no afluente, variou de 102 a 542  $mg L^{-1}$  e pretendia-se promover a sua oxidação a nitrato e posteriormente a azoto gasoso, processos que em conjunto com a oxidação aeróbia da MO contribuem para variação de pH. No entanto não houve alterações de pH, isto pode significar que não ocorreram processo bioquímicos associados a variações de pH, ou a matriz do substrato, sozinha ou em conjunto com afluente, exerceram capacidade tampão.

A CE do afluente variou de 2,2 a 6,3  $dS m^{-1}$ , devendo-se esta variação às diferentes quantidades de efluente de suinicultura utilizado para preparar a alimentação aos leitões. Não se verificaram alterações significativas da CE, entre a entrada e a saída dos leitões ( $p > 0,05$ ) (Figura 38). Assim, deduz-se que concentração de SST se manteve constante denotando que não terá ocorrido precipitação de sais no interior dos leitões. A CE foi sempre inferior a 8  $dS m^{-1}$  e portanto não interfere no crescimento da *Vetiveria zizanioides*. Contudo, no ensaio (b) ( $[N-NH_4^+] = 500 mg L^{-1}$ ) a CE foi de  $5,7 \pm 1,5 dS m^{-1}$ , a *Vetiveria zizanioides* do leito A apresentou sinais de toxicidade. Aponta-se como principal causa o azoto amoniacal conjugado com outros factores, pois no leito B a CE foi igual e, estes efeitos não foram tão acentuados.

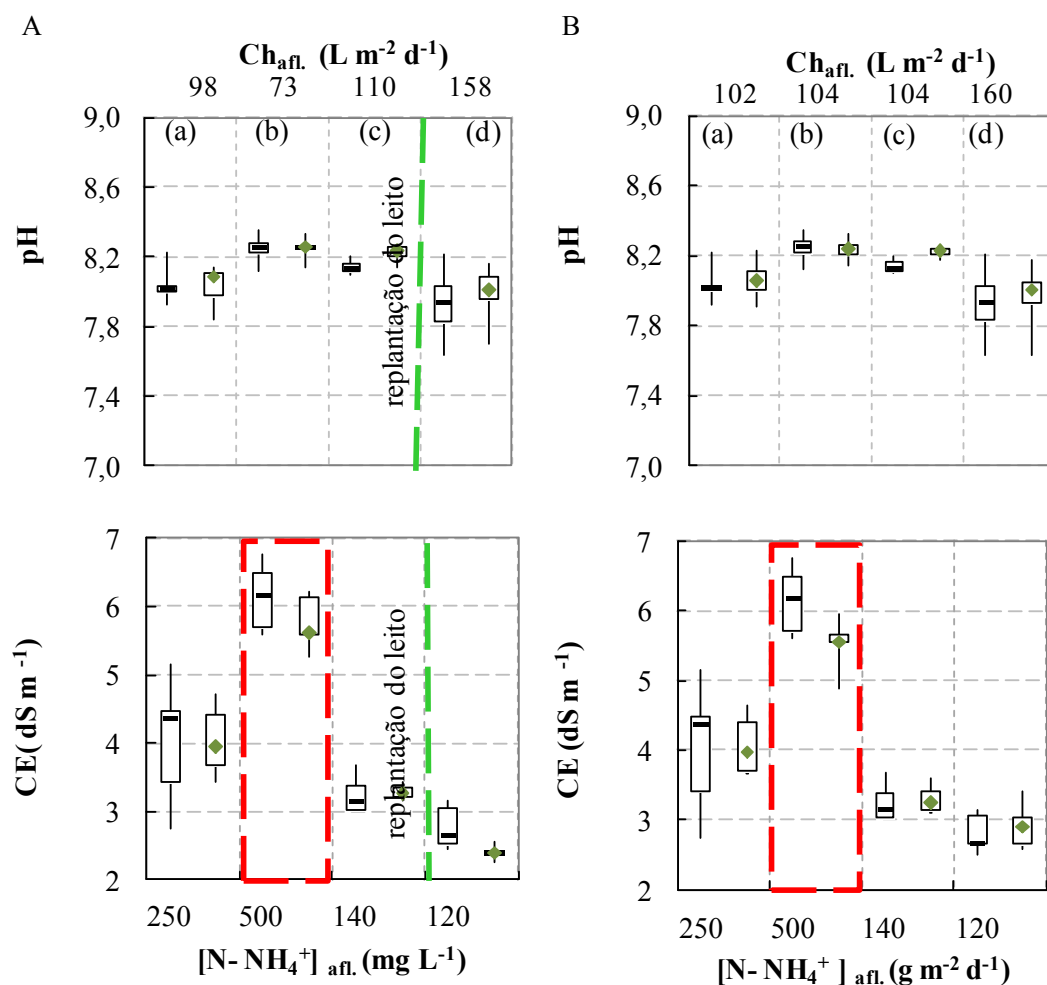


Figura 38- Influência  $[N-NH_4^+]$  e da Ch no pH e na CE nos leitos  
Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%.

uente ( ) efluente (◆).

### 3.3.2 Evolução de CQO

A capacidade de remoção de matéria orgânica foi avaliada pelo quociente entre a carga efluente e afluente ao leito ( $C/C_0$ ) (Figura 39). A  $C_m$  (CQO) aplicada aos leitos (Tabela 7) foi muito distinta entre os vários ensaios, devido às variações do teor em CQO e também da Ch. Em todos os ensaios ocorreu a sua redução. O desempenho dos leitos foi afectado pelo teor em CQO no afluente.

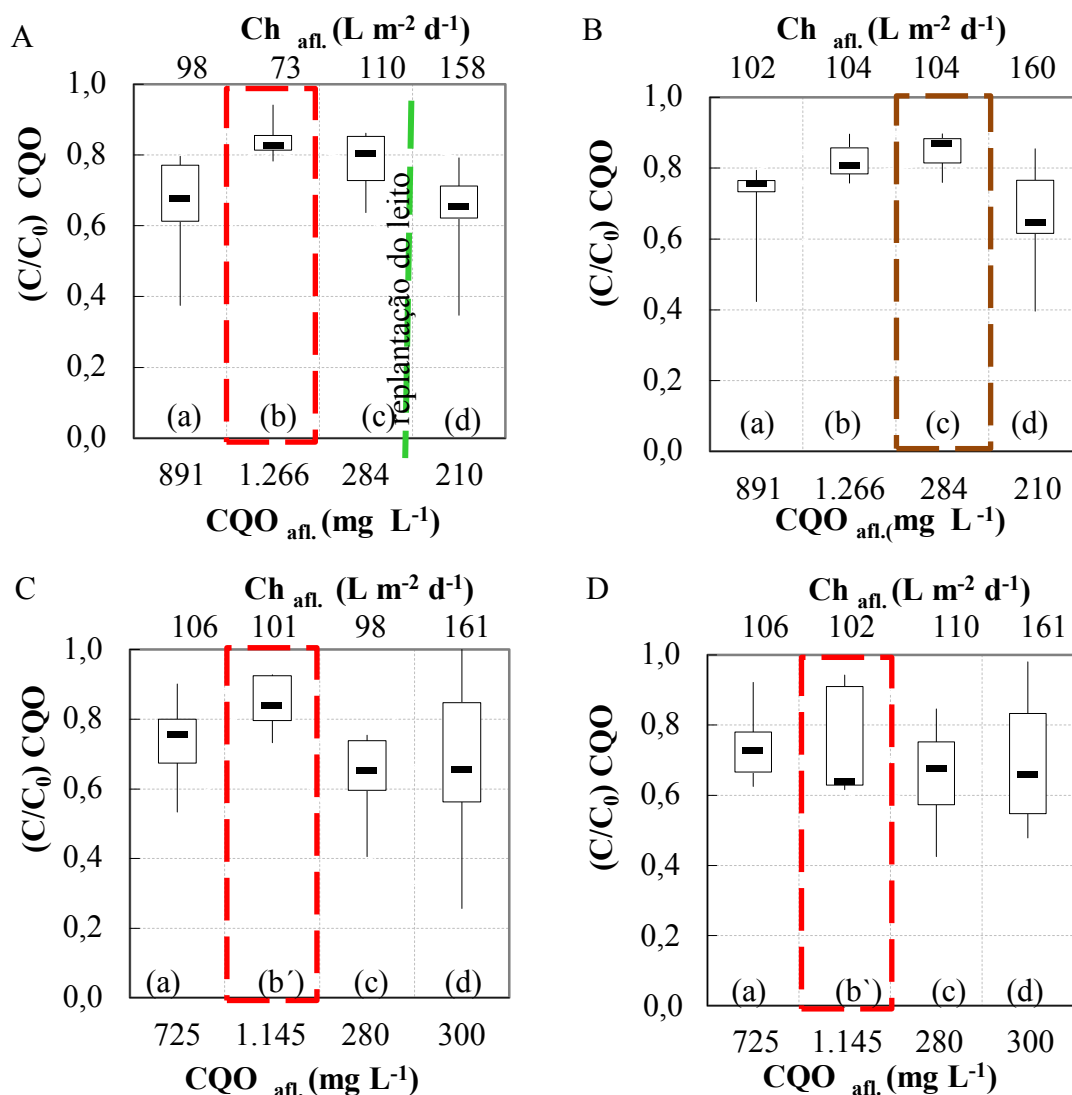


Figura 39- Eficiência de remoção de CQO nos leitos A, B C e D. [N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]: ((a) 250 , (b) 500, (b') 350, (c) 140, (d) 120 mg L<sup>-1</sup>. Alimentação pulsada, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo<sup>-1</sup>, TI 60%.

No primeiro ensaio (a) (as Ch não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ), e a eficiência de remoção foi de 26 a 34% nos quatro leitos, portanto similares. No ensaio seguinte (b e b'), apesar da Ch aplicada ao leito A ser bastante inferior à que foi aplicada aos outros leitos, o comportamento dos leitos A, B e C foi idêntico. Observou-se que teores de CQO > 1145 mg L<sup>-1</sup> reduziram a eficiência de remoção, e esta não dependeu do TRH. Não se determinou o OD nem o Eh nestes ensaios, pelo que não é possível esclarecer exactamente qual o motivo porque diminui o desempenho dos leitos. Comparando o leito C e D, com condições operatórias idênticas, o seu desempenho foi distinto, tendo-se verificado no Leito D uma grande dispersão nos resultados, mas a mediana indicia uma aumento na eficiência de remoção. A biomassa vegetal deste leito

era bastante densa, podendo ter contribuído para o aporte de OD para o interior do leito permitindo a oxidação aeróbia da MO, ou outros mecanismos a esclarecer.

No ensaio (c), o teor em CQO diminuiu em todos os leitos (as Ch não apresentaram diferenças significativas ( $p>0,05$ ), melhorou o desempenho dos leitos, com exceção do leito B, que perdeu eficiência de remoção após ter sido submetido a  $[N-NH_4^+] \approx 500 \text{ mg L}^{-1}$ . No último ensaio (d), os teores de CQO foram idênticos aos do ensaio (c) o desempenho dos leitos C e D manteve-se e nos A e B melhorou substancialmente. A quantidade de MO removida foi praticamente idêntica nos quatro leitos, e nos leitos C e D idêntica à do ensaio (c), embora possa ter havido mais OD no interior dos leitos devido ao aumento de Ch. A quantidade de MO removida corresponde à quantidade de  $CBO_5$  no afluente atendendo à sua biodegradabilidade  $CBO_5 / CQO \approx 0,28$ . A eficiência de remoção tendeu a estabilizar à volta de 30%. A  $C_m$  de CQO removida rondou os  $15 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

### 3.3.3 Estudo da toxicidade do azoto amoniacal em ambiente de ZHA

As condições operatórias (Ch) e as  $[N-NH_4^+]$  aplicadas aos quatro leitos variaram de 120 a  $500 \text{ mg L}^{-1}$  que resultaram  $C_m(N-NH_4^+)$  aplicadas distintas. Na Figura 40 apresenta-se a variação da  $C_m(N-NH_4^+)$  removida nos quatro leitos. Os resultados serão discutidos como base na  $[N-NH_4^+]$  do afluente e respectivas Ch.

Assim, para  $[N-NH_4^+] \approx 250 \text{ mg L}^{-1}$  (ensaio a), considerando que as Ch não apresentaram diferenças significativas ( $p>0,05$ ), notou-se no leito D uma ligeira tendência de aumento da  $C_m(N-NH_4^+)$  removida, em relação aos outros leitos, embora sem significado estatístico.

No segundo ensaio (b e b'), cada conjunto de leitos foi alimentado com  $[N-NH_4^+]$  diferentes, de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  e  $350 \text{ mg L}^{-1}$ , nos leitos A e B ; C e D, respectivamente. Neste ensaio as Ch aplicadas aos leitos A e B foram distintas ( $p<0,05$ ) e as Ch de C e D não diferiram ( $p>0,05$ ). As  $C_m(N-NH_4^+)$  aplicadas foram de  $29 \pm 12 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e de  $52 \pm 5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  nos leitos A e B respectivamente. Assim, a  $C_m(N-NH_4^+)$  removida no leito B foi quase o dobro da que foi removida no leito A. Observaram-se sinais de toxicidade e senescência, muito mais acentuados no leito A, inclusive ocorreu a morte de grande parte das suas plantas. Apesar da  $[N-NH_4^+]$  ser igual nos dois leitos, a Ch, a  $C_m$  e o TRH diferiram. O TRH foi  $33 \pm 2 \text{ h}$  e de  $17 \pm 2 \text{ h}$ , leito A e B, respectivamente. Depreende-se



destes resultados que a toxicidade do azoto amoniacal para a *Vetiveria zizanioides* foi essencialmente função do tempo de contacto entre o agente tóxico (azoto amoniacal) e a planta.

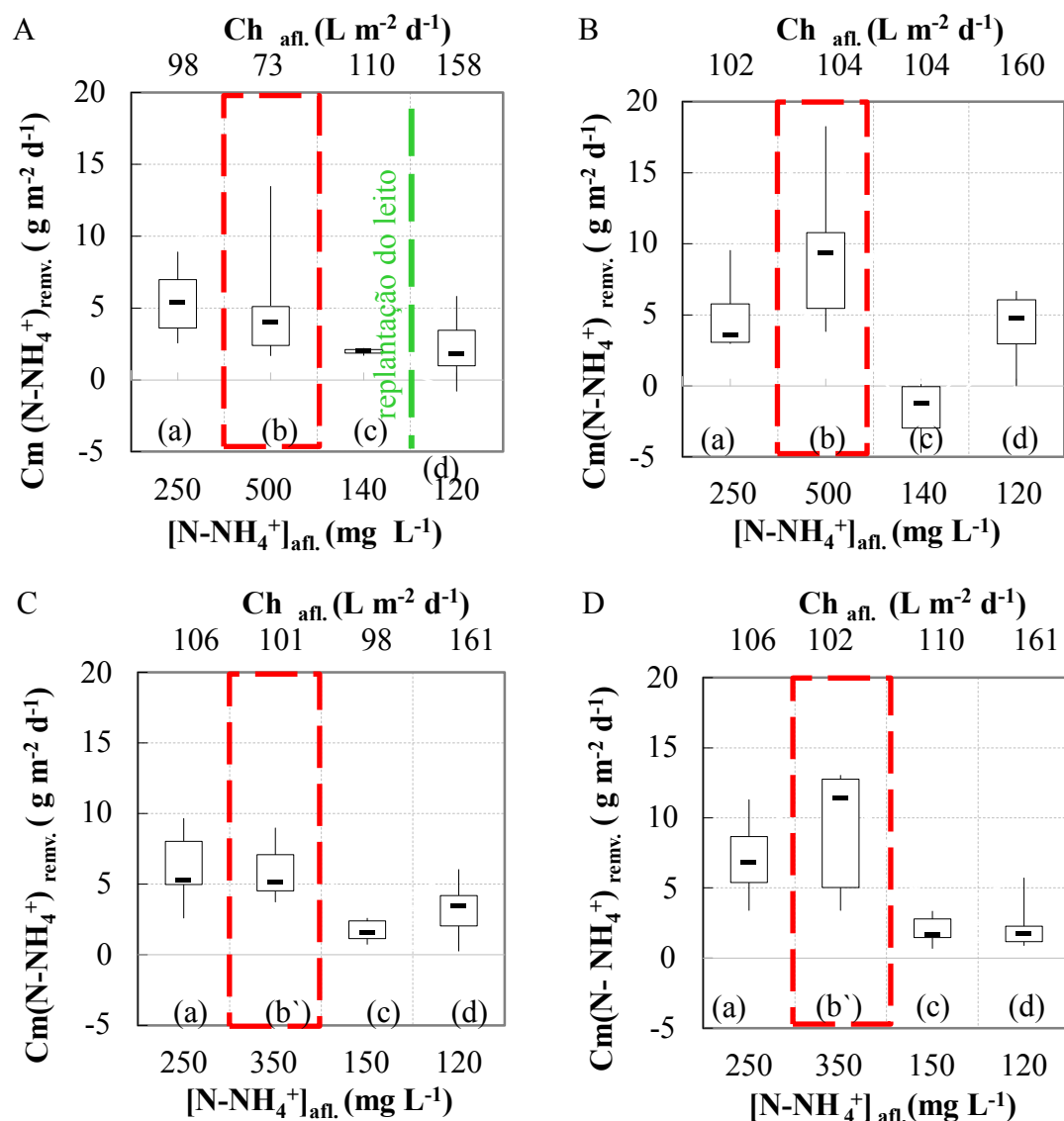
Nos leitos C e D, a  $C_m(N-NH_4^+)$  aplicada foi de  $35 \pm 2 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e as  $C_m$  removidas nos dois leitos foram diferentes, sendo no leito D ligeiramente superior, embora com uma grande dispersão de resultados, apesar de as  $Ch$  e  $C_m$  dos dois leitos terem sido iguais. Através da inspecção visual aos leitos constatou-se que o leito D apresentava à época maior densidade de biomassa, contribuindo para uma maior remoção/assimilação de azoto. O  $N-NH_4^+$  no afluente no ensaio (b'), não produziu quaisquer efeitos fitotóxicos para a *Vetiveria zizanioides*, tal como o referido por Lin *et al.*, (2003) e Xia *et al.*, (2002), que aplicaram  $[N-NH_4^+] \leq 383 \text{ mg L}^{-1}$ , em lixiviados e CQO até  $1291 \text{ mg L}^{-1}$ , sem afectar o crescimento da planta.

O terceiro ensaio (c) foi efectuado após os leitos A e B terem sido lavados intensamente para remover algum azoto adsorvido na zona das raízes das plantas. Diminuí-se a  $[N-NH_4^+]$  no afluente, foi praticamente iguais em todos os leitos, as  $Ch$  não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ). Nos leitos A, C e D as  $C_m(N-NH_4^+)$  removidas foram idênticas ( $2 \pm 0,2$ ;  $1,8 \pm 0,8$  e  $2 \pm 0,9 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) mas, no leito B observou-se um aumento de  $[N-NH_4^+]$  no efluente. Algum  $N-NH_4^+$  poderá ter ficado retido no longo sistema radicular das plantas, dado que a matriz do substrato não possui capacidade de adsorção de azoto amoniacal e foi libertado durante este ensaio.

O leito A foi replantado e as condições de alimentação dos leitos foram idênticas, (ensaio d), com  $[N-NH_4^+] \approx 120 \text{ mg L}^{-1}$  e  $Ch$  próximas de  $160 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (sem diferenças significativas ( $p > 0,05$ )). O desempenho do leito B melhorou, tendo ocorrido remoção de azoto amoniacal. As  $C_m(N-NH_4^+)$  removidas foram ( $2,3 \pm 2$ ;  $4,1 \pm 2$ ;  $3,1 \pm 0,9$  e  $2,1 \pm 2 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), respectivamente leitos A, B, C e D. A eficiência de remoção de  $C_m(N-NH_4^+)$  (Figura 41) no primeiro e segundo ensaios (a, b e b'), nos leitos A, B e C rondou os 20%. No leito D, provavelmente devido à maior densidade de biomassa obtiveram-se eficiências de remoção de 26%.

No terceiro ensaio (c) notou-se um abaixamento da eficiência de remoção nos leitos A e B, causado pelas elevadas concentrações a que tinham sido previamente submetidos. No leito C assistiu-se a um grande aumento de eficiência de remoção (40%),

devido provavelmente à diminuição da  $C_m$  aplicada. No leito D, inexplicavelmente diminuiu (12%) apesar das condições operatórias serem idênticas às do leito C.



**Figura 40-** Influência da  $[N-NH_4^+]$  e da  $Ch$  na remoção de azoto amoniacal nos leitos A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos  $d^{-1}$ , 5 L  $h^{-1}$ , 1 h ciclo $^{-1}$ , TI 60%.

No último ensaio (denominado d), após replantação, o leito A não alterou o seu desempenho (12%) eventualmente devido à aclimação da biomassa vegetal e microbiana ao efluente. Nos leitos B e C observou-se um aumento para 24 e 54% e, no leito D manteve-se próximo de 11%. O aumento observado sobre a eficiência de remoção deveu-se parcialmente à diminuição das cargas aplicadas e à sua influência no modo de cálculo de  $\eta$ . Estes ensaios realizaram-se na Primavera, quando os dias têm maior

luminosidade e a T<sub>ar</sub> aumentou, contribuindo para o crescimento da *Vetiveria zizanioides*, e eventual assimilação de azoto.

A toxicidade do azoto amoniacal depende do tipo de planta e das condições ambientais da ZHA. Britto e Kronzucker, (2002) referem que  $[N-NH_4^+] \geq 10$  mM provocam *clorosis* nas plantas. Nestes ensaios, o TRH contribui para a toxicidade do azoto amoniacal. A  $[N-NH_4^+]$  de 36 mM provocou morte das plantas com TRH de 33 h, mas a mesma concentração com de TRH de 17 h, embora tenha afectado as biomassa foliar, as plantas não morreram. Summerfelt *et al.*, (1999), em ensaios com *Vetiveria zizanioides*, observaram que a MO contribui para aumentar a toxicidade do azoto amoniacal, embora teores de CQO de 6855 mg L<sup>-1</sup> tenham menores impactos sobre as plantas que teores de N<sub>kj</sub> de 243 mg L<sup>-1</sup>. Assim, dado que no ensaio b, a CQO foi de  $1199 \pm 144$  mg L<sup>-1</sup>, o seu contributo para a toxicidade manifestada pelas plantas não foi preponderante, apesar de Klomjek e Nitisoravut, (2005) referirem a MO, condições de alagamento e CE como factores de grande importância sobre a morte da *Vetiveria zizanioides*.

O excesso de fósforo nos tecidos das plantas também pode causar efeitos tóxicos, nomeadamente diminuição de crescimento, cloroses e necrose das folhas. O teor de fósforo no afluente diluído não foi quantificado, mas atendendo à sua concentração no efluente de suinicultura bruto e à diluição efectuada para preparar o afluente dos leitos A e B (ensaio b) deverá ser próxima de 60 mg L<sup>-1</sup> de P. Foi observado por Edelstein *et al.*, (2009) que concentrações superiores a 15,2 mg L<sup>-1</sup> e CE superior a 6 dS m<sup>-1</sup> foram tóxicas para a *Vetiveria zizanioides*. É necessário em trabalhos futuros avaliar o efeito da presença de P sobre esta planta.

O azoto amoniacal susceptível de ser removido por volatilização foi cerca de 4%, apesar do pH do afluente ser ligeiramente alcalino. Esta quantidade não cobre a totalidade do azoto amoniacal removido, já que o azoto também não foi adsorvido pela matriz do substrato.

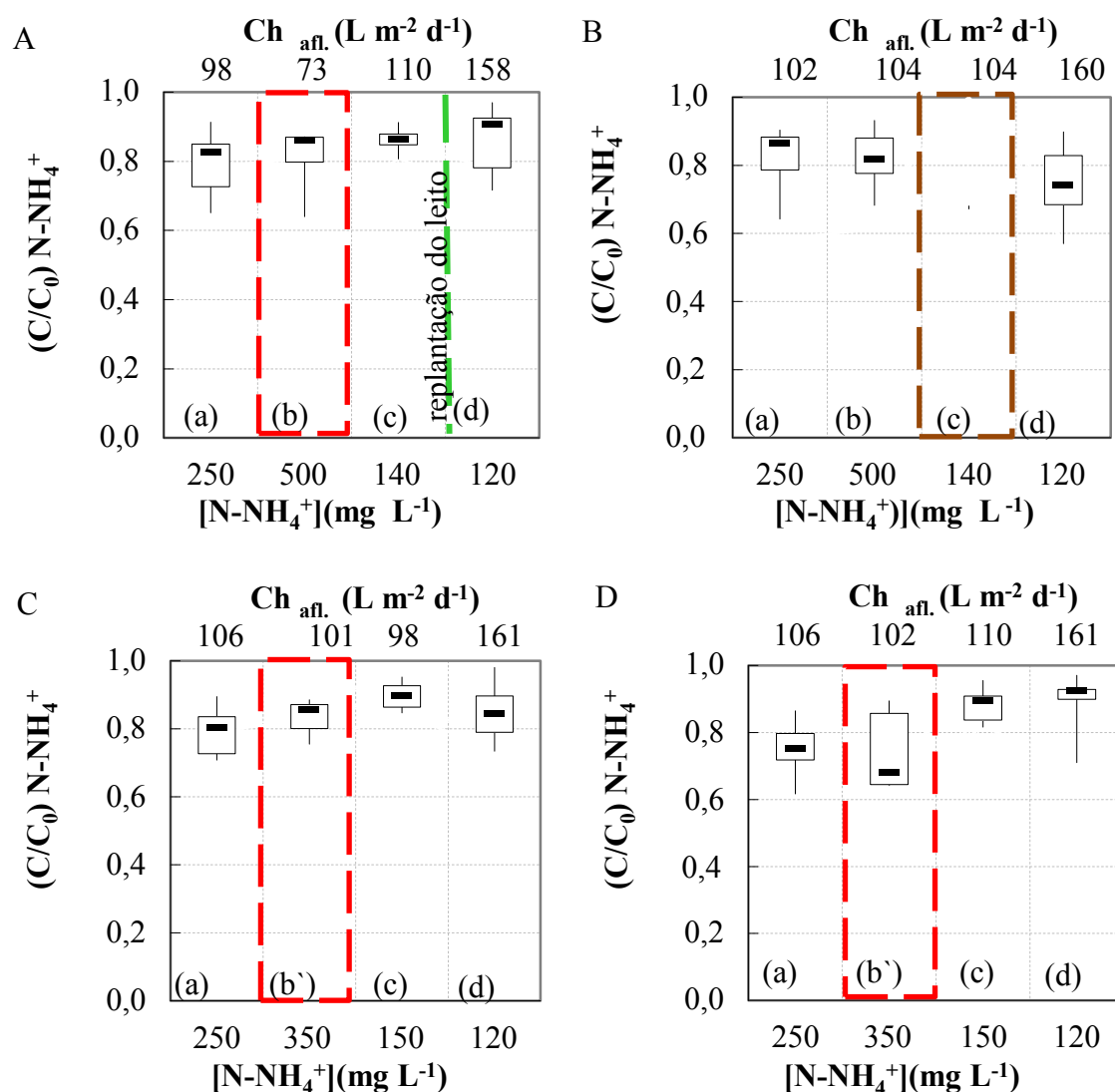


Figura 41- Influência das  $[N-NH_4^+]$  e da Ch na eficiência de remoção de  $N-NH_4^+$ , nos leitos A, B, C e D. Alimentação pulsada, 6 ciclos  $d^{-1}$ , 5  $L\ h^{-1}$ , 1 h ciclo $^{-1}$ , TI 60%.

O teor em nitrato e o modo como evolui este parâmetro encontra-se na Figura 42 (leitos A e B). Não ocorreram alterações significativas entre a entrada e saídas dos leitos ( $p>0,05$ ), pelo que a nitrificação não contribui para a remoção do azoto amoniacal observada.

No último ensaio (d) observou-se uma grande dispersão nos resultados à entrada e saída dos leitos, embora seja notório um ligeiro aumento da  $C_m$  de nitrato no efluente, para que pode ter contribuído o aumento da Ch com consequente aumento de OD (apesar das temperaturas do ar aumentarem) e também o grande desenvolvimento das plantas. O teor em MO no afluente não impediu o desenvolvimento da comunidade nitrificante, pois

foi de  $0,5 \pm 0,2 \leq \text{CBO}_5/\text{N} \leq 1,1 \pm 0,15$ . Por dificuldades logísticas não se determinou o nitrato no ensaio (c), e nunca foi determinado nos leitos C e D.

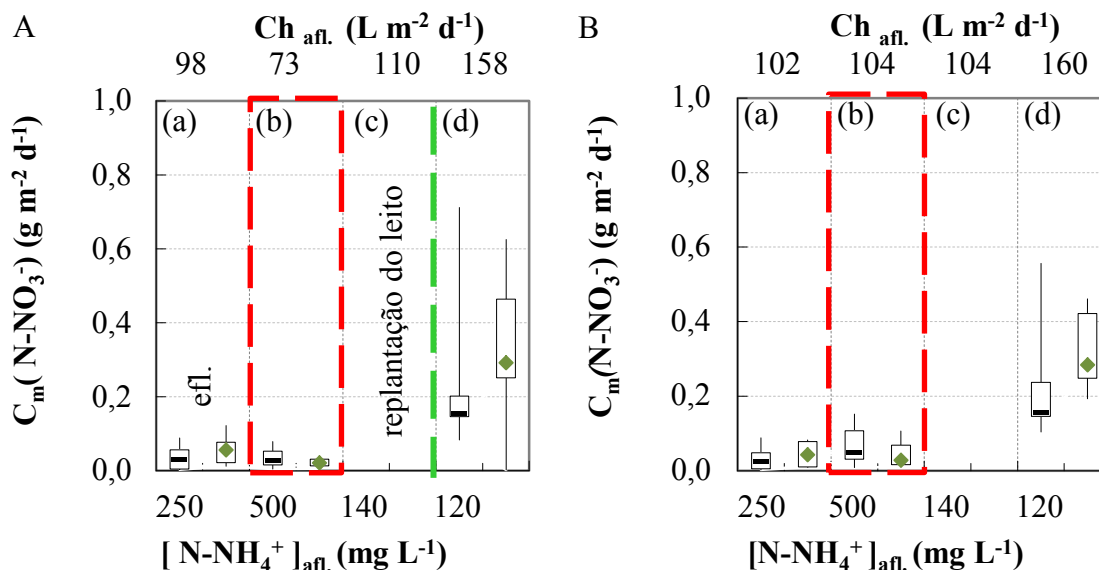


Figura 42- Variação de  $C_m(\text{N-NO}_3^-)$  e  $\text{Ch}_{\text{afl.}}$  em função da  $[\text{N-NH}_4^+]$  e da  $\text{Ch}_{\text{afl.}}$  em leitos A e B. Alimentação: 5 L h<sup>-1</sup>, 1 h ciclo, FI 60%.

Durante o período em que estes ensaios foram realizados o crescimento da biomassa não foi medido, mas nesta época do ano (Janeiro a Março) geralmente a *Vetiveria zizanioides* não apresenta grandes taxas de crescimento, no entanto assimila sempre azoto. Ficou, contudo, por esclarecer os mecanismos que contribuíram para a remoção do azoto amoniacal observada.



Figura 43- Aspecto das plantas dos leitos A, B, C e D: (a)- previamente ao início dos ensaios; (b) - após aplicação de  $[\text{N-NH}_4^+] \approx 500 \text{ mg L}^{-1}$  (leitos A e B) e  $346 \text{ mg L}^{-1}$  (leitos C e D).

### 3.3.4 Conclusões

Neste sub-capítulo avaliou-se a possibilidade de tratar um efluente de suinicultura com  $[N-NH_4^+] \leq 500 \text{ mg L}^{-1}$  num ambiente parcialmente alagado e simulado por uma TI a 60%. A *Vetiveria zizanioides* revelou-se sensível à presença de  $N-NH_4^+$  revelando efeitos tóxicos mais ou menos acentuados em função da  $[N-NH_4^+]_{\text{afl.}}$  e do TRH. Saliente-se os efeitos distintos sobre as plantas para  $[N-NH_4^+]_{\text{afl.}} \approx 500 \text{ mg L}^{-1}$  (36 mM). O TRH de 33 h no leito A causou a morte das plantas. No leito B a  $[N-NH_4^+]_{\text{afl.}} \approx 500 \text{ mg L}^{-1}$  com TRH de 17 h, só afectou ligeiramente a biomassa foliar. Também nos leitos C e D, o TRH de 17 h associado a  $[N-NH_4^+] \approx 350 \text{ mg L}^{-1}$  quase não afectaram a biomassa foliar.

O desempenho dos leitos após choque tóxico também foi diferente. O Leito B perdeu capacidade de remover azoto amoniacal ou CQO, eventualmente porque ocorreu a adsorção de azoto na proximidade do extenso sistema radicular da *Vetiveria zizanioides*. O leito A, manteve alguma capacidade de remoção de azoto e CQO, mas as raízes apodreceram e foi necessário replantar o leito.

Não ocorreu nitrificação do afluente e a volatilização contribuiu pouco para a remoção de azoto amoniacal.

O desempenho dos leitos foi afectado não só pelo azoto amoniacal mas também pela presença da MO. Assim, dado que ocorreu remoção de azoto amoniacal é importante esclarecer quais os mecanismos, além da assimilação pela biomassa vegetal, que estiveram associados a esse processo.

### **3.4 Remoção de azoto amoniacal em efluente de suinicultura e sintético, em FSSV contínuo sem inundação e em dois leitos em série**

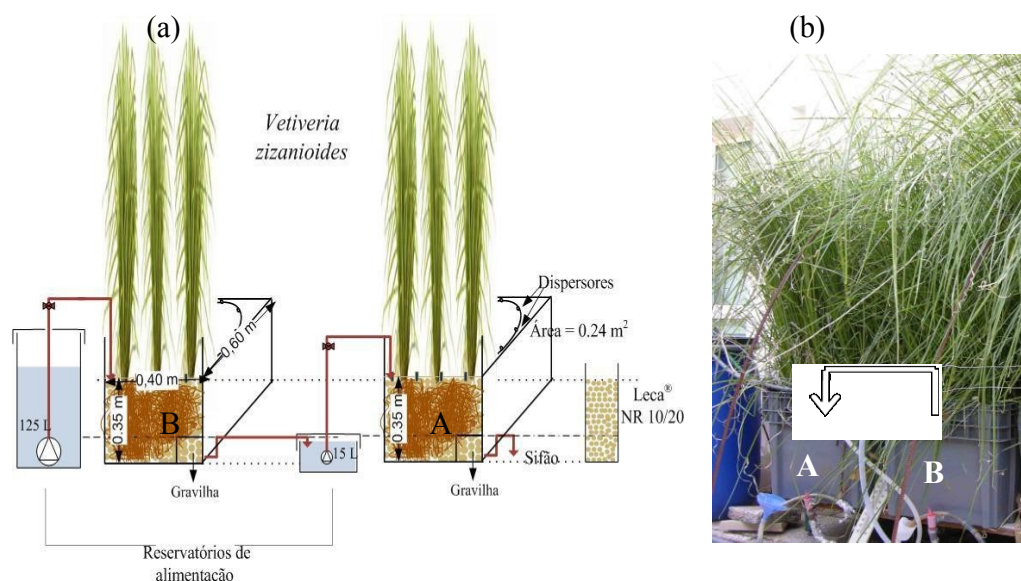
Estes ensaios tiveram como objectivo estudar a remoção de compostos de azoto, presentes num efluente de suinicultura, em ZHA, com alimentação contínua. Devido à presença do sifão colocado na base do leito, a TI foi de 10% e mantida constante (como descrito em 2.3.2.1.1 e 2.3.2.1.2).

O desempenho de leitos alimentados com efluente de suinicultura diluído e com efluente sintético foi comparado, por forma a avaliar a complexidade do efluente de suinicultura. Os ensaios foram efectuados nos quatro leitos piloto já utilizados nos ensaios referidos em 3.2 e 3.3.

Neste capítulo são apresentados em pontos separados os resultados obtidos quando se alimentou a ZHA com efluente de suinicultura (3.4.1) e sintético (3.4.2). Os resultados reportam-se ao desempenho dos leitos e ao estudo dos efeitos fitotóxicos destes efluentes sobre a *Vetiveria zizanioides*. A alimentação da ZHA foi efectuada de modo contínuo e em série, para aumentar a eficiência de remoção de compostos de azoto.

#### **3.4.1 Remoção de azoto amoniacal nos leitos B e A, alimentados em série, com efluente de suinicultura**

O efluente de suinicultura foi diluído com água da torneira para as concentrações pretendidas, com o objectivo de manter a concentração de azoto no afluente praticamente constante e de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ . Os leitos foram alimentados em série e de B para A (Figura 44 a e b). As condições operatórias encontram-se indicadas na Tabela 8. Os valores de  $C_m$  ou  $Ch$ , constantes nos eixos das abcissas são os valores médios, apresentados na Tabela 8 com o respectivo desvio padrão. Os resultados, quando necessário, são discutidos separadamente para cada um dos leitos, seguindo o percurso do efluente no sistema de leitos piloto (leito B e de seguida o leito A).

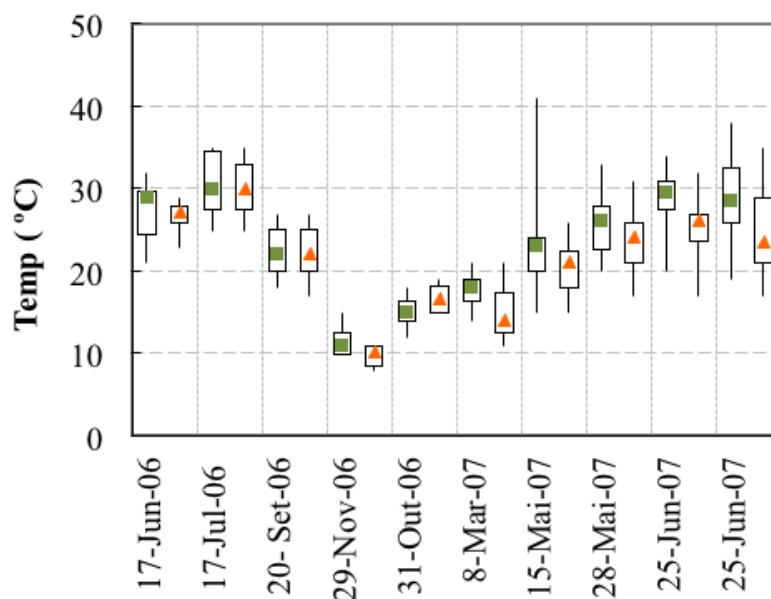


**Figura 44-** Esquema (a) e fotografia (b) dos leitos onde se pode ver o sentido do escoamento na ZHA, de B para A.

### 3.4.1.1 Influência da temperatura no desempenho dos leitos

Os ensaios que se apresentam neste capítulo decorreram durante um ano, pelo que a  $T_{ar}$  apresentou as variações associadas às mudanças de estação, mas para um mesmo teste ocorreram oscilações na temperatura do ar até 26°C. Os valores registados no interior do leito apresentaram menores variações, provavelmente porque a matriz de suporte utilizada “serviu de isolante” às variações sentidas na temperatura atmosférica (Figura 45). Apesar das oscilações da temperatura, durante o período em que estes ensaios se realizaram, não foi notória a sua influência directa sobre o desempenho da ZHA no que concerne à remoção de MO e dos compostos de azoto. A biomassa vegetal apresentou maiores taxas de crescimento quando as temperaturas foram mais elevadas e nos dias de maior luminosidade. Nos períodos de maior crescimento deverá ter ocorrido uma maior assimilação de azoto, mas por dificuldades operatórias o azoto assimilado pela biomassa não foi contabilizado no início e fim de cada ensaio.





Vários autores referem que os processos de remoção de MO e nutrientes, em ZHA, dependem da temperatura porque alguns dos processos são realizados na presença de microrganismos. Langergraber *et al.*, (2007) no tratamento de efluentes urbanos, em leitos de escoamento vertical, com alimentação pulsada verificaram que a temperatura influenciou a remoção de MO e azoto amoniacal, sendo o seu efeito mais notório nos leitos com maiores cargas de CQO aplicadas. Poach *et al.*, (2004) em sistemas do tipo “marsh-pond-marsh”, no tratamento de efluentes de suinicultura constataram que a eficiência de remoção de sólidos suspensos totais (SST), CQO, N e P diminuía com a diminuição da temperatura, devido à diminuição do crescimento das plantas e da actividade microbiana.

Existe alguma controvérsia no que respeita aos valores de temperatura mínima considerados como inibitórios dos processos. Durante muitos anos foi aceite pela comunidade científica que a temperatura do ar influenciava a actividade microbiana e, dessa forma, no inverno os sistemas de tratamento apresentavam menores remoções de poluentes. Estes pressupostos foram questionados e Kadlec e Reddy, (2001) verificaram que o abaixamento de temperatura nem sempre provoca diminuição da eficiência de remoção de MO.

### **3.4.1.2 Estudo da influência das condições operatórias sobre o crescimento e produção de biomassa vegetal**

O crescimento das plantas foi monitorizado durante todo o período experimental. A medição e registo do crescimento teve como objectivo a detecção de eventuais efeitos de toxicidade nas plantas, e sintomas de carência de micronutrientes. Antes do início dos ensaios, em Maio de 2006, cortaram-se as plantas e procedeu-se à marcação aleatória de cinco caules, em cada leito, cujo comprimento se seguiu ao longo dos ensaios, com medições quinzenais. Como o período operativo decorreu durante um ano, até Julho de 2007, no mês de Maio de 2007 as plantas foram novamente cortadas. Na Figura 46 apresenta-se a variação da altura das plantas dos dois leitos e as cargas de azoto aplicadas.

O maior crescimento da biomassa foliar foi verificado nos meses de Verão, quando as temperaturas médias do ar foram mais elevadas (variaram de 21 a 41°C) e o número de horas de sol maior. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Dudai *et al.*, (2006), que referem que as condições Mediterrânicas, temperaturas do ar >15-23° C e dias longos favorecem o crescimento da *Vetiveria zizanioides*. Também Summerfelt *et al.*, (1999) observaram um crescimento mais vigoroso entre a Primavera e o Outono (nos EUA), em sistemas aplicados no tratamento de lamas, com escoamento hidráulico em modo horizontal e vertical.

Nos nossos ensaios o crescimento quase exponencial das plantas ocorreu de Junho de 2006 até Novembro de 2006 e após o corte efectuado em Maio de 2007 até ao final dos ensaios em Julho de 2007. Manteve-se praticamente constante durante alguns meses, apesar da temperatura do ar ter atingido valores médios de 10°C e o número de horas de sol neste período ter diminuído (Figura 46). A *Vetiveria zizanioides* tem grande capacidade para resistir a temperaturas extremas (de -22°C a 60°C) (Truong, 2000), muito diferentes das registadas nos nossos ensaios. No entanto foi notório que as folhas, a partir do mês de Janeiro e até meados de Abril de 2007 apresentaram um tom acastanhado com enrolamento das pontas e senescência das folhas, o que justifica a diminuição de altura, quando se efectuaram as respectivas medições (Figura 46). Isto deveu-se principalmente ao ciclo de vida da planta. As taxas crescimento de biomassa variaram entre  $0,1 \pm 0,1$  e  $1,1 \pm 0,2$  cm d<sup>-1</sup> no leito B (o primeiro) e ligeiramente superior no leito A, de  $0,4 \pm 0,2$  a  $1,4 \pm 0,1$  cm d<sup>-1</sup>. Os valores máximos de crescimento foram observados no

Verão e a seguir ao corte da biomassa. A taxa de produção de biomassa foliar seca, anual média foi de  $237 \pm 7 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  (leito B) e de  $256 \pm 11 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  (leito A). Os valores de azoto que foram incorporados na biomassa foliar durante o período de realização dos ensaios (Junho de 2006 a Julho de 2007) foram de  $2372 \pm 73 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  e de  $2810 \pm 110 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  respectivamente para o primeiro leito (B) e segundo (A) leito da série.

Smeal e Truong, (2001) e Smeal *et al.*, (2003) referem que a *Vetiveria zizanioides* possui capacidade de assimilar azoto que pode ir até  $1920 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  e taxas de produção de biomassa seca até  $132 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . A produção de biomassa vegetal de *Vetiveria zizanioides* obtidos nos nossos ensaios foi superior ( $237 \pm 7 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  (leito B);  $256 \pm 11 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  (leito A)).

No ponto 3.3 já foram referidos alguns efeitos de toxicidade sobre o desenvolvimento da *Vetiveria zizanioides* causados pela presença do azoto amoniacal. Nestes ensaios aumentou-se a Ch aplicadas aos leitos e a carga mássica das diversas formas de azoto, pelo que foi importante perceber a influência do acréscimo de carga de  $\text{N-NH}_4^+$  e do tempo de contacto sobre o comportamento da biomassa vegetal, embora na literatura não sejam feitas referências ao efeito das cargas aplicadas, mas à concentração. Aplicaram-se cargas de  $\text{N-NH}_4^+$  até  $50 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  ( $183 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) sem que se fizessem sentir quaisquer efeitos fitotóxicos nas plantas. A concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  atingiu um valor máximo de  $207 \text{ mg L}^{-1}$  (no leito B) e TRH de 50 min. Pelo que podemos inferir que a toxicidade depende da concentração do agente tóxico e do TRH (em 3.3 verificou-se que a carga de  $\text{N-NH}_4$  de  $29 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  ( $106 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) associada a uma concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  e TRH de 33 horas teve efeitos nefastos sobre a planta).

A toxicidade exercida pelo azoto amoniacal depende, entre outros factores, do pH do meio que contribui para o deslocar o equilíbrio existente entre o azoto amoniacal e amoníaco, no sentido da formação de amoníaco (se o pH for superior a 7 e dependendo da temperatura), considerado mais tóxico para as plantas (Caicedo *et al.*, 2000). A percentagem média de amoníaco no afluente do leito B foi de 8% e no leito A de 5%. Parece pouco provável que o teor em amoníaco possa ter contribuído para a menor altura das biomassa foliar observada no leito B (a altura das plantas e a biomassa produzida, no primeiro leito da série (B) foi menor (atingiu  $188 \pm 0,6 \text{ cm}$ ) foi que no leito (A) ( $204 \pm 1,3 \text{ cm}$ )) (Figura 47).

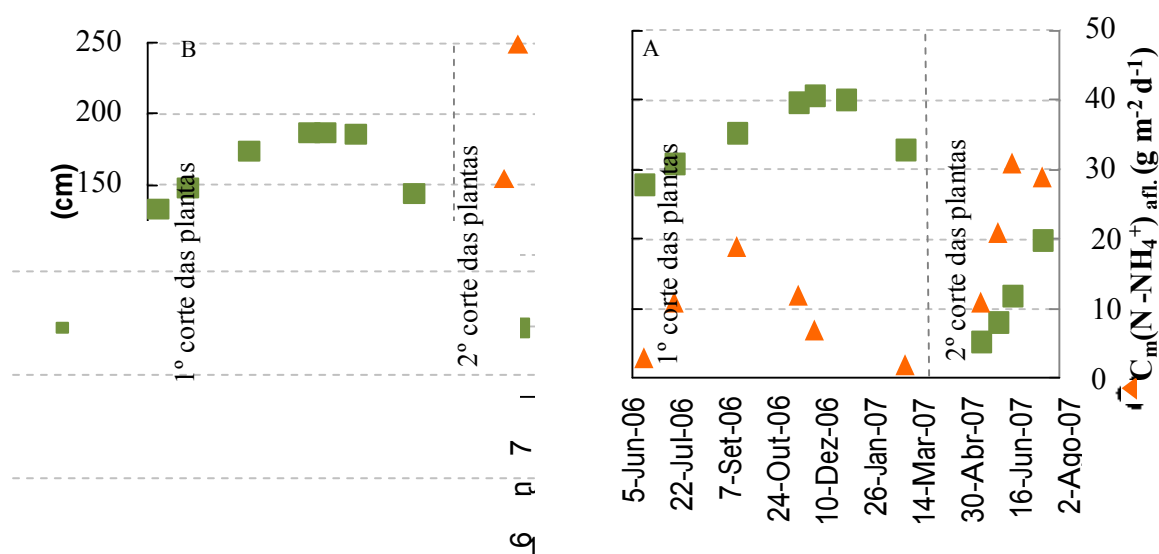


Figura 46- Influência da  $C_m(N-NH_4^+)$  (▲) na altura da biomassa foliar (■) nos leitos alimentados em série de B para A.

Esta diferença na altura da biomassa foliar das plantas dois leitos, pode dever-se à presença de menor quantidade de substância tóxicas para as plantas, presentes no efluente de suinicultura que alimentou o leito A, removidas previamente retidas no primeiro leito.

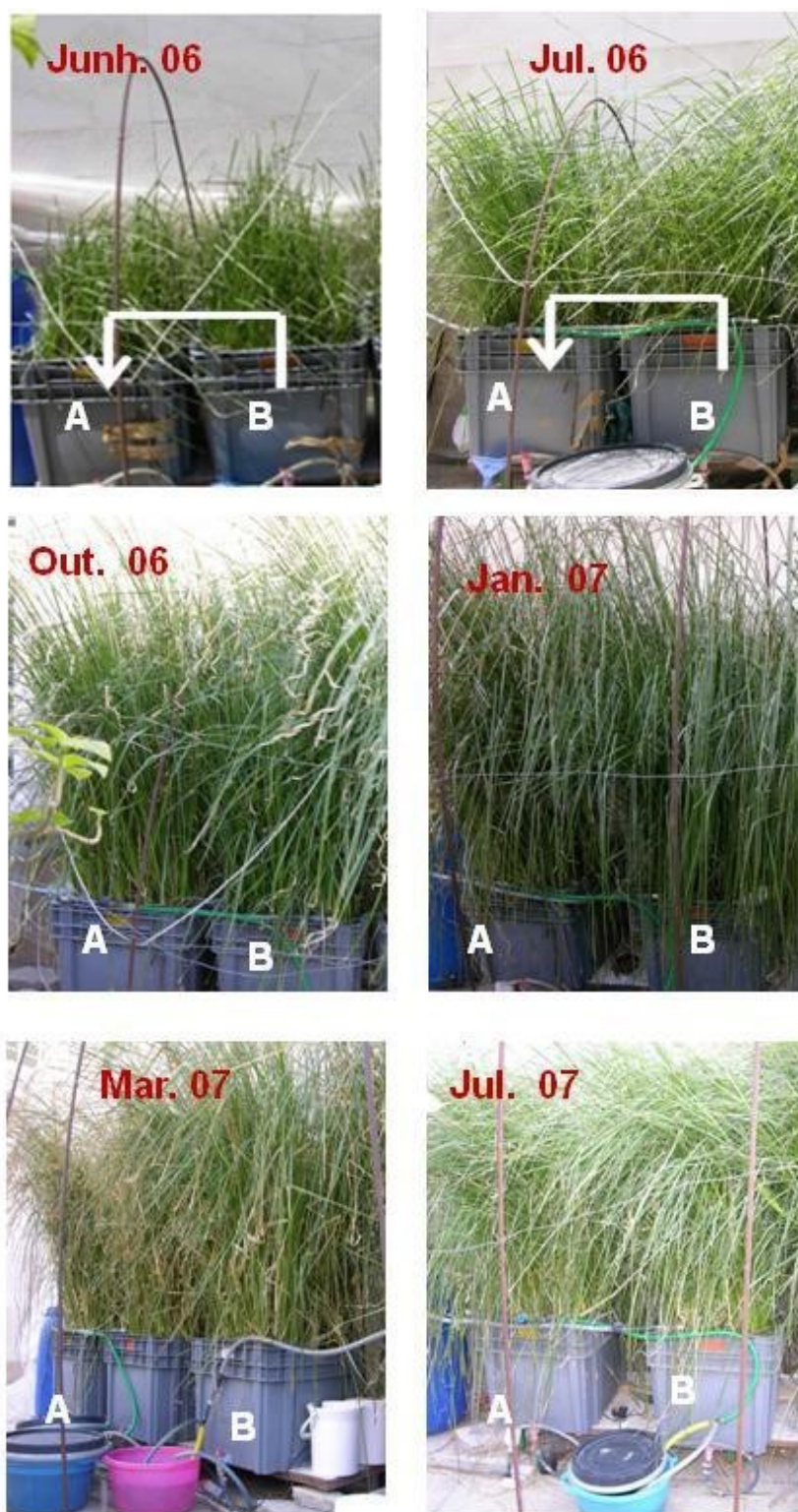
A composição química do afluente do segundo leito (A) era ligeiramente diferente da do afluente ao leito B, possuía menor teor em sólidos suspensos (SST), CQO e azoto amoniacal, encontrando-se já parcialmente nitrificado. Existem alguns estudos que referem que plantas preferem azoto amoniacal, mas depende da espécie de planta. Relativamente à planta que está a ser estudada parece que nos segundos leitos da série, quando o afluente já possui nitrato, se observou um maior crescimento da biomassa foliar.

A presença de azoto amoniacal pode inibir a assimilação de nitrato Kronzucker *et al.*, (1999); Kronzucker *et al.*, (2001); Britto e Kronzucker, (2002), constaram esse facto na cevada, pois a energia necessária para a assimilação do azoto amoniacal é menor que para assimilarem nitrato, apesar de muitas plantas quando expostas ao azoto amoniacal apresentam sinais de toxicidade.

Foram efectuados alguns estudos, em condições hidropónicas, que permitiram comparar o crescimento da *Sesbania sesban* (L) em soluções de nitrato e /ou azoto amoniacal (Dan e Brix, 2009). Estes autores verificaram que a planta cresceu igualmente, quando alimentada com soluções de nitrato ou azoto amoniacal sozinhas ou misturadas, o azoto amoniacal não inibiu a assimilação de nitrato. Noutro estudo com *Salvinia natans*,

também alimentada com nitrato e/ou azoto amoniacal, observou-se que o azoto amoniacal foi a forma preferida de azoto. As plantas alimentadas com nitrato de amónia e azoto amoniacal cresceram mais que as que foram alimentadas só com nitrato (Jampeetong e Brix, 2009). Falta alguma informação relativamente ao efeito na *Vetiveria zizanioides* da presença em simultâneo de azoto amoniacal e nítrico, mas perante os resultados que obtivemos, somos levados a concluir que a presença de nitrato, não interferiu negativamente com a produção de biomassa e crescimento foliar. No futuro é necessário efectuar mais alguns ensaios, para se perceber qual a importância da presença de nitrato na alimentação dos leitões no crescimento da biomassa.

Klomjek e Nitisoravut, (2005) estudaram o efeito da salinidade com várias plantas e uma delas era a *Vetiveria zizanioides* e verificaram que esta morreu em condições de alagamento (falta de oxigénio), na presença de MO e CE entre 14 a 16 dS m<sup>-1</sup>. Nos nossos ensaios não se determinou o OD, mas através de Eh (Figura 48) constatou-se que os leitões nunca estiveram em condições de anaerobiose, embora o Eh tenha sido inferior no afluente do leito B, onde as plantas apresentaram menor desenvolvimento. Concentrações de fósforo superiores a 15,2 mg L<sup>-1</sup> e CE de 6 dS m<sup>-1</sup> interferiram no crescimento da biomassa vegetal da *Vetiveria zizanioides* (Edelstein *et al.*, (2009)). No efluente de suinicultura bruto, que utilizámos, a concentração de P rondou os 190 ± 5,1 mg L<sup>-1</sup> e foi diluído (1:10), pelo que a concentração à entrada do leito (não foi determinada), mas seria próximo de 19 mg L<sup>-1</sup> e susceptível de interferir com o crescimento da biomassa vegetal da *Vetiveria zizanioides* (Edelstein *et al.*, 2009). A CE no afluente foi inferior ao valor considerado crítico por estes autores (6 dS m<sup>-1</sup>), pelo que é necessário efectuar alguns estudos com o objectivo de verificar qual o efeito do fósforo nestas plantas.



**Figura 47-** Leitos B e A ao longo da realização dos ensaios. Alimentação em série de B para A.

### 3.4.1.3 Evolução da CE, Eh e pH

A CE pode interferir com as comunidades de plantas e também de microrganismos existentes nas ZHA. O seu efeito sobre as plantas depende da espécie utilizada. Assim, Sooknah e Wilke (2004), para a *Eichhornia crassipes* referiram como valores limitantes de  $2,510 \text{ dS m}^{-1}$  e de acordo com (Truong *et al.*, 2002) a *Vetiveria zizanioides* pode sobreviver em solos salinos, com valores de condutividade eléctrica até  $47,5 \text{ dS m}^{-1}$  e a partir de  $8 \text{ dS m}^{-1}$  a produtividade da planta começa a diminuir. No efluente de suinicultura diluído, que foi utilizado, a CE estava compreendida entre 1, 2 e  $3,6 \text{ dS m}^{-1}$  no leito B (primeiro), e 1,2 a  $3,5 \text{ dS m}^{-1}$  no leito A (segundo), ocorreu uma ligeira diminuição do primeiro para o segundo leito. Não existiram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre os valores de CE devido à passagem do efluente pelos leitos ( Figura 48).

O efeito da evapotranspiração não foi notório nestes resultados. A CE está associada ao teor de iões dissolvidos no líquido e é utilizada frequentemente como referência da salinidade dos efluentes, assim podemos referir que não ocorreu a precipitação de sais no interior dos leitos.

O potencial redox (Eh) foi medido e à entrada e saída de cada leito, os seus valores foram sempre positivos ( figura 48). No interior dos leitos não foram efectuadas determinações. Em cada leito o Eh aumentou ligeiramente, através de análise estatística observou-se que ocorreu alterações significativas ( $p > 0,05$ ) no afluente que atravessou cada um dos leitos. No entanto, nestes ensaios, ocorreram reacções em que se deu a transferência de electrões entre várias espécies químicas. Muitos dos processos bioquímicos que ocorrem no interior das ZHA são efectuados através de reacções de oxidação – redução, envolvendo transferência de electrões, sendo então necessários que existam substâncias capazes de os ceder e outras de os receber. O potencial redox é determinado pela concentração (actividade) das espécies oxidantes e redutoras presentes, é positivo em sistemas fortemente oxidantes e negativo em sistemas redutores. O oxidante mais favorável em termos energéticos é o oxigénio, quando ocorre a sua diminuição há outros iões presentes no meio que também podem servir de aceitadores de electrões, nomeadamente o nitrato, nitrito, manganês, ferro sulfato e dióxido de carbono (Reddy e DeLaune, 2008). Ainda de acordo com estes autores, é quando os valores de Eh se situam entre 700 a 300 mV que ocorrem reacções aeróbias e, quando o potencial redox desce abaixo deste valor (300 mV) até próximo de zero, temos reacções de cariz facultativo. Para valores negativos ocorrem

as reacções anaeróbias. Quando os valores de Eh são inferiores a 300 mV, estamos perante sistema com limitações de oxigénio, que foi a situação dos nos nossos ensaios, os valores de potencial redox foram sempre positivos, mas inferiores a 300 mV, zona já não de completa aeróbiose, mas onde ocorreram reacções de transferência de electrões, nomeadamente a formação de nitrato devido à oxidação do azoto amoniacal, entre outros.

O Eh pode apresentar variações sazonais com temperatura e radiação solar, com o tempo de alagamento dos leitos e respectiva altura de água (Hunt *et al.*, (2002); Hunt *et al.*, (2003)). O Eh está relacionado com o OD cuja solubilidade aumenta a baixas temperaturas, mas as ZHAs são ecossistemas bastante complexos, onde ocorrem em simultâneo uma série de reacções, e como tal, nos nossos ensaios, tal influência da temperatura sobre o Eh não foi detectada. O Eh aumentou muito ligeiramente, em todos os ensaios, nos leitos B e A, apesar de ter ocorrido nitrificação, indiciando uma grande capacidade de oxigenação dos leitos, devida essencialmente à presença das plantas e ao seu longo sistema radicular. Também ocorreu a remoção de azoto total, eventualmente através de desnitrificação, ou outro mecanismo a identificar, como veremos mais adiante. Na Figura 48 podem observar-se as variações de pH, em ambos os leitos. O afluente do leito B tinha um pH numa gama praticamente neutra ou ligeiramente alcalina (7,1 a 8,7) e diminuiu para valores compreendidos entre 6,9 a 8,5. No leito A, o pH à entrada do leito variou entre 7,0 e 8,6 tendo descido para valores entre 6,7 e 8,9. Estas diminuições de pH, em cada um dos leitos, e em cada ensaio, não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,005$ ). No interior destes leitos ocorreram algumas reacções, formação de nitrato e a produção de protões, capazes de descer o pH para valores na gama ácida, em ambos os leitos. Mas a desnitrificação também pode ter ocorrido e produz  $\text{OH}^-$ , o pH final resultou do balanço de todas estas reacções, acrescida da contribuição da alcalinidade do efluente de suinicultura. As plantas também podem contribuir para um abaixamento dos valores de pH, pela libertação de exsudados de ácidos orgânicos fracos pelo sistema radicular das plantas contribuem para a acidificação do meio e durante a noite, quando respiram e libertam  $\text{CO}_2$ , pode diminuir o pH (Iamchaturapatr *et al.*, 2007), nenhuma destas parcelas foi quantificada neste trabalho.



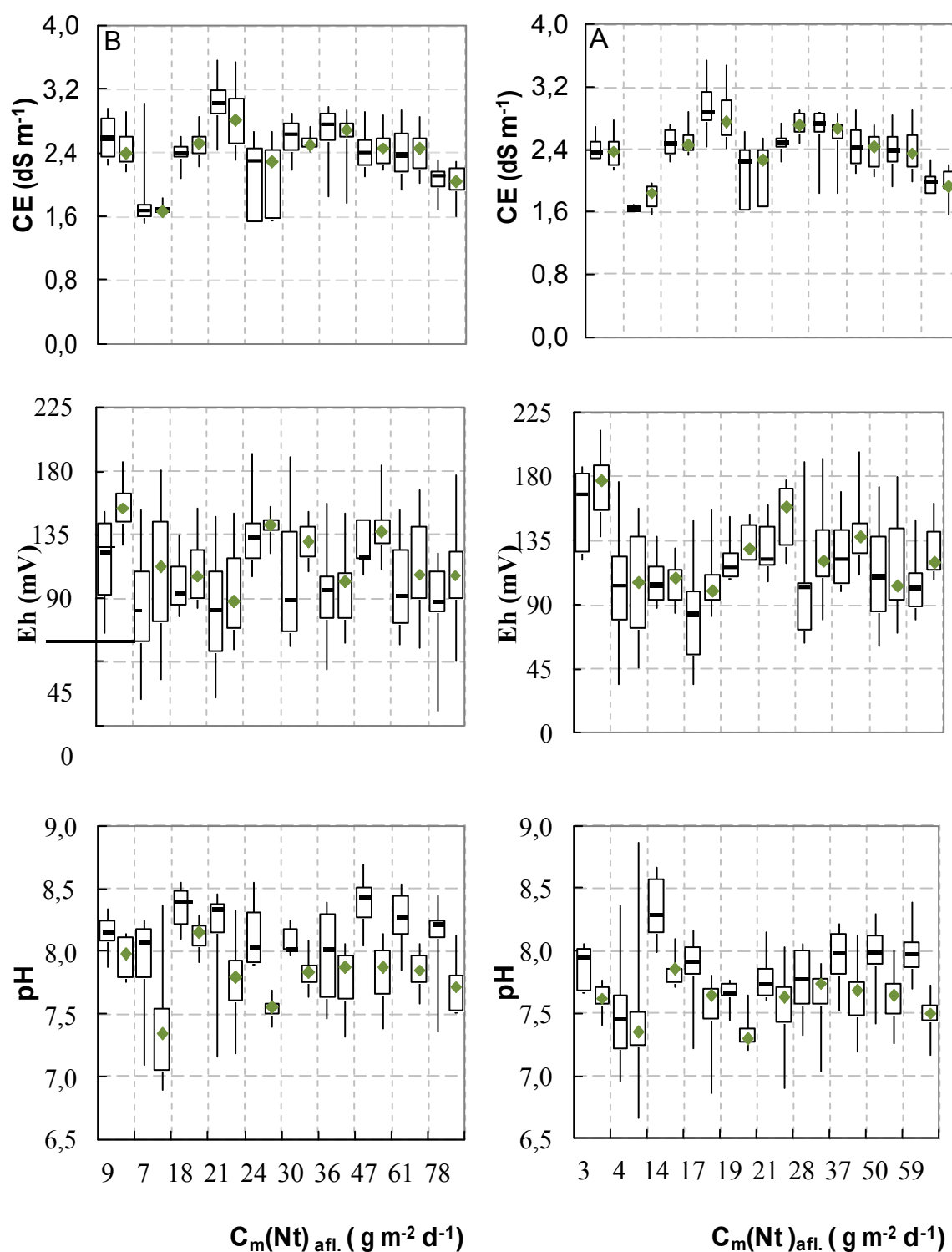


Figura 48 - Variação de CE, Eh e pH em função das concentrações de  $C_m(Nt)_{afl.}$  dos leito B e A. Alimentação Nt no afluente dos leitos: 250 e 150  $\text{mg L}^{-1}$  (leito B) e 210

( $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) total aplicadas, no leito B e A. O símbolo verde indica o valor médio em CQO e

Apesar de todos os possíveis contributos para a variação de pH, o sistema constituído pelos dois leitos piloto revelou uma boa capacidade tampão, reflectida nos valores próximos da neutralidade à saída do sistema, para todas as cargas hidráulicas. Isto pode ser explicado pelo facto de o afluente utilizado possuir alcalinidade suficiente para reagir com os iões  $H^+$  libertados. Também o material de enchimento dos leitos, a Leca® NR10/20 mm, mostrou em alguns ensaios que efectuámos antes da plantação, ter uma boa capacidade tampão, mantendo o pH à volta dos 8,2 (ver ponto 3.1).

#### **3.4.1.4 Estudo da influência da Ch na remoção de MO (CQO)**

A quantidade de MO presente no afluente de suinicultura (diluído) que alimentou os leitos foi quantificada neste estudo através da determinação de CQO. Este parâmetro foi seleccionado, apesar de não quantificar directamente a MO biodegradável, porque permite obter resultados mais rapidamente que a  $CBO_5$  (MO biodegradável) e acompanhar a evolução de alguns compostos de carbono durante o processo de tratamento nos leitos. A composição da água residual proveniente da exploração suinícola encontra-se na Tabela 2 (3ª lagoa) e foi previamente tratada num sistema de lagoas de estabilização (Figura 14), que tinha por objectivo a remoção de SST e MO, resultando um efluente com pequena biodegradável. A relação  $CBO_5/CQO$  foi de  $0,28 \pm 0,02$  (Tabela 2), assim o efluente de suinicultura, que após diluição com água da torneira, foi utilizado para alimentar a ZHA pode ser classificado como pouco biodegradável (Metcalf & Eddy, 2003).

A eficiência de remoção de MO ( $\eta$ ) foi calculada e nas Figura 49 e Figura 50 encontram-se os gráficos de  $C/C_0$  versus Ch e  $C_m(Nt)$  aplicadas ao leito B e A. Nestes ensaios fez-se variar o caudal afluente aos leitos e pretendeu-se manter as concentrações de azoto total e de CQO constantes.

No primeiro leito (B) as eficiências de remoção mais elevadas foram  $39 \pm 0,2$ ,  $39 \pm 0,1$  e  $40 \pm 0,1$  % (em três ensaios, assinalados na Figura 49, a). Os restantes valores variaram entre 14 e 20%, mas sem diferenças significativas entre eles ( $p > 0,05$ ), devido à dispersão de resultados. Os ensaios em que foram maiores as eficiência de remoção de CQO foram efectuados com três valores de Ch ( $56$ ,  $69$  e  $168 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), mas as Ch de  $56$  e  $69 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , não apresentam diferenças significativas ( $p > 0,05$ ), sendo no entanto significativamente distintas da  $168 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  ( $p < 0,05$ ) (valores assinalados na Figura 49

a). Destes ensaios podemos concluir que o aumento de Ch de 69 para 168 L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, e diminuição do TRH, não diminuiu a eficiência de remoção. O ensaio em que a Ch aplicada foi de 168 L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> realizou-se imediatamente após o corte da biomassa vegetal, numa altura em que as plantas apresentavam um crescimento quase exponencial, podendo, eventualmente interferir com o processo de remoção de MO, nomeadamente devido ao aumento da actividade fotossintética das plantas e aumento de OD, ou outro processo em que as plantas possam ter um papel mais activo sobre a remoção de MO, nomeadamente através da produção de enzimas pelas plantas, *e.g.*, as peroxidases, que contribuem para a oxidação de MO de difícil degradação.

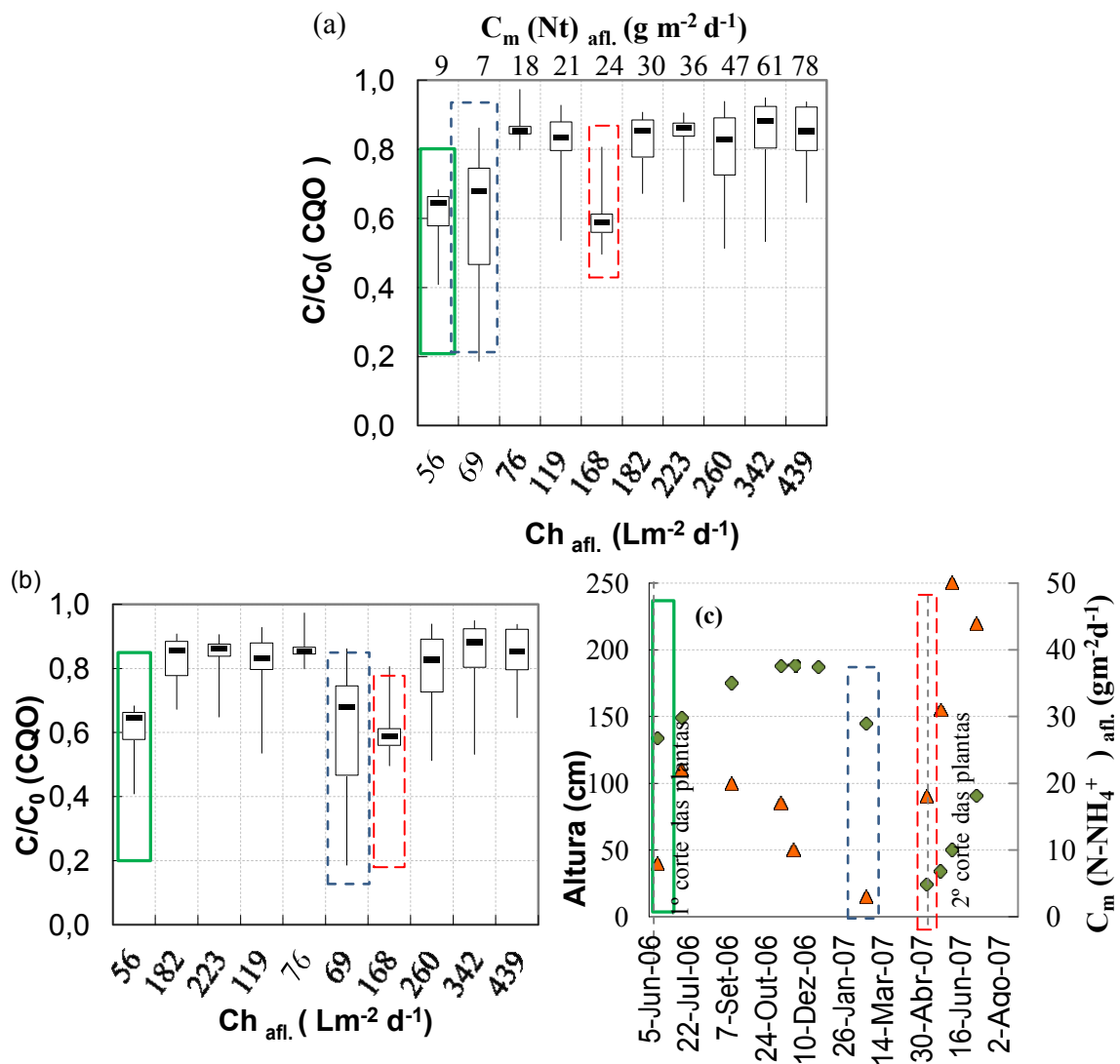


Figura 49- Influência da carga hidráulica e do ciclo vegetativo da *Vetiveria zizanioides* na eficiência de remoção de matéria orgânica no leito B  
(b)- ensaios agrupados por ordem cronológica (▲). Teor médio em CQO e Nt no

Singh *et al.*, (2008) associaram a remoção de fenol com a produção de enzimas *superóxido dismutase* e *peroxidase*, quando a *Vetiveria zizanioides* foi utilizada no tratamento de um efluente contaminado com fenol. A MO presente neste efluente é bastante recalcitrante, pois o efluente de suinicultura foi submetido a tratamento biológico em lagoas de estabilização.

Os efluentes de suinicultura possuem na sua composição diversos produtos de difícil degradação, antibióticos, entre outros, a *Vetiveria zizanioides* poderá ter um papel importante na sua remoção. Xian *et al.*, (2010), com três variedades de *Lolium multiflorum* Lam. em condições hidropónicas, observaram a possibilidade de remover antibióticos de sulfanilamida, presentes efluentes de suinicultura, de 91,8 a 99,5%, tendo inclusive concluído que as plantas possuem capacidade para a sua assimilação destes compostos. Tendo em atenção o que se referiu, é necessário efectuar alguns estudos no sentido de clarificar o papel desempenhado pela *Vetiveria zizanioides* na remoção de compostos orgânicos em efluentes de suinicultura, nomeadamente os antibióticos fornecidos aos animais e que não se degradam nos tratamentos de lagunagem a que os efluentes foram submetidos.

Nos restantes ensaios o aumento do caudal e consequentemente das cargas mássicas de azoto ou CQO aplicadas, não interferiram com a eficiência de remoção de MO, (variou entre 14 e 20%,) embora seja frequentemente referido na literatura que a diminuição do TRH, porque diminui o tempo de contacto entre a biomassa microbiana e a MO, conduz a menores eficiências de remoção. Neste leito isso não aconteceu, muito provavelmente porque a MO aplicada ao leito foi retirada do afluente por outra via, que não a oxidação clássica pelos microrganismos presentes.

O segundo leito (A) apresentou um comportamento idêntico ao primeiro. As eficiências de remoção mais elevadas foram de ( $46 \pm 0,1$ ;  $38 \pm 0,1$  e  $35 \pm 0,1$  %) em três ensaios assinalados na Figura 50 e com as Ch de 36, 53 e  $157 \text{ L m}^{-2}$ . Nos restantes ensaios, as eficiências de remoção variaram de 16 a 26%. Aparentemente Ch baixas e elevados TRH( $5 \pm 0,4$  h (leito B),  $8 \pm 0,4$  h (leito A)) favorecem a eficiência de remoção de MO, mas nestes ensaios houve outros factores envolvidos, nomeadamente as plantas e o seu ciclo vegetativo. O ensaio efectuado em Maio de 2007, (Ch de  $168 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (leito B),  $157 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (leito A)), assinalado nas Figura 49 e Figura 50, foi efectuado após o corte das plantas, tal como o ensaio efectuado em Junho de 2006 (primeiro ensaio que foi

efectuado), parece que imediatamente após o corte da biomassa vegetal, os leitos têm maior apetência para a degradação da MO.

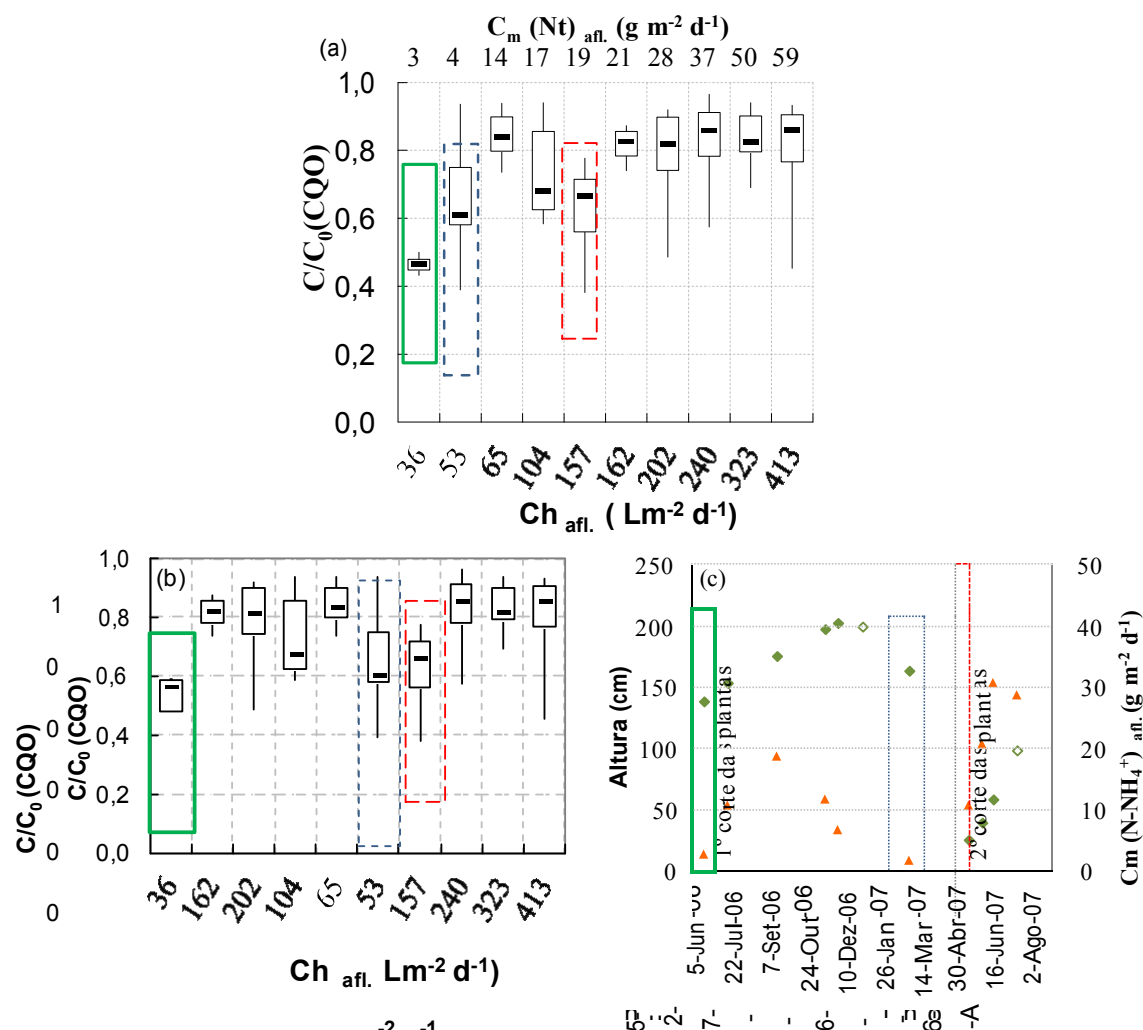


Figura 50- Influência da carga hidráulica e do ciclo de remoção de matéria orgânica no leito A. (a)- ensaios agrupados por ordem cronológica; (b)- ensaios agrupados por ordem cronológica; (c)- Variação da carga aplicada ( $\Delta$ ). Teor médio em CQO e Nt no afluente: 21 e 1,2 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> para A e B, respectivamente.

No ensaio efectuado em Março de 2007 (segundo ensaio;  $Ch$  de 69 L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (leito B), 53 L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (leito A)), as eficiências de remoção de CQO foram elevadas porque se aplicou aos leitos uma carga pequena, de  $11 \pm 4$  e  $6 \pm 2$  g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, a carga removida foi de  $5 \pm 3$  e  $2 \pm 0,8$  g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectivamente no primeiro e segundos leitos. Nos restantes ensaios a carga mássica de CQO removida aumentou proporcionalmente com a aplicada como se pode observar na Figura 50.

A  $Ch$ , as cargas mássicas aplicadas, o teor em OD, temperatura, a espécie de planta utilizada, entre muitos outros, são referidos na literatura, com susceptíveis de

interferir com a remoção de MO em sistemas com escoamento vertical. A Ch, que nos sistemas com escoamento vertical mede o caudal aplicado na área superficial do leito, pode interferir positivamente, porque o seu aumento introduz oxigénio nos leitos, através da difusão e convexão (Stottmesiter *et al.*, (2003), mas também pode contribuir para o aumento de cargas aplicadas com consequente consumo de oxigénio, sendo importante perceber qual o efeito em cada situação. O aumento de Ch implica a diminuição do TRH nos leitos.

O teor em OD não foi determinado mas não ocorreu diminuição de Eh da entrada para a saída de cada um dos leitos (Figura 48). A influência do aumento de Ch, no que concerne à introdução de oxigénio dissolvido nos leitos não foi medida directamente, mas apesar do aumento das cargas mássicas de CQO e de ter ocorrido nitrificação os Eh não desceram para valores negativos, mantendo-se os leitos em condições de aerobiose.

Yalcuk e Ugurlu, (2009) num sistema alimentado com lixiviado, em modo vertical, com cargas de CQO aplicadas de 15, 21, 23 e 32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, TRH de 11,8 e 12,5 d e alimentação pulsada, obtiveram eficiências de remoção entre 15 e 42%, valores muito próximos dos nossos, apesar de terem usado TRH quase quarenta vezes superiores aos nossos. A baixa biodegradabilidade do lixiviado foi apontada como uma das causas (CBO<sub>5</sub>/CQO <0,1) para os resultados obtidos.

Relativamente à influência das cargas mássicas de CQO e das Ch, sobre a eficiência de remoção de MO analisámos alguns estudos publicados. Os ensaios efectuados por Kantawanichkul *et al.*, (1999) num sistema de leitos piloto (com dimensões dos leitos próximas dos nossos), plantados com *Vetiveria zizanioides* (Tabela 1) observaram que o aumento da Ch e/ ou da carga mássica aplicada contribuíram para diminuição da eficiência de remoção do sistema, porque, de acordo com estes autores, o aumento do TRH favorece a biodegradabilidade ou outros mecanismo de remoção. Também Prochaska *et al.*, (2007) num sistema com escoamento vertical e alimentação pulsada, no tratamento de um efluente doméstico sintético, verificaram que a Ch, o tipo de substrato e a frequência de alimentação influenciaram a eficiência de remoção de CQO. Observaram que o aumento de Ch (de 80 para 170 L m<sup>-2</sup> /pulso) fez diminuir o TRH de 3 para 1,5 d, levando ao aumento da concentração de CQO no efluente e diminuição da eficiência de remoção. O TRH é um parâmetro bastante importante, dado que mede o tempo que a água residual pode estar em contacto com a

biomassa vegetal e bacteriana durante o qual ocorrem as diversas operações e processos que levam à remoção de algumas substâncias presentes e que se pretendem diminuir ou mesmo eliminar. No entanto não deve ser muito superior ao necessário, porque podem ser criadas condições de anaerobiose nos leitos e aumenta o volume de leito necessário tornando o processo muito oneroso.

Neste trabalho, no primeiro leito, (leito B), foi de  $0,6 \text{ h} \leq \text{TRH} \leq 5,7 \text{ h}$ , no segundo leito, (leito A), foi ligeiramente superior  $0,6 \text{ h} \leq \text{TRH} \leq 9,4 \text{ h}$ , muitíssimo inferiores a qualquer um dos referidos na literatura, que geralmente é superior a 1 dia. O TRH no segundo leito, em cada ensaio, foi ligeiramente superior ao do primeiro, mas não contribuiu para aumentar as cargas removidas.

A análise de regressão efectuada entre as cargas mássicas de CQO aplicadas e as cargas removidas (Figura 51) revelou que existia uma relação linear, com significado estatístico ( $p < 0,05$ ). Os coeficientes de determinação estão apresentados na Figura 51. No caso do leito B, 87,9% da variação dos valores de  $C_m(\text{CQO})_{\text{remov.}}$  são explicados pela variação da  $C_m(\text{CQO})_{\text{afl.}}$ . No leito A, 81,8% da variação dos valores de  $C_m(\text{CQO})_{\text{remov.}}$  são explicados pela variação da  $C_m(\text{CQO})_{\text{afl.}}$ . Houve, portanto outros factores que influenciaram a remoção de carga de CQO em ambos os leitos, além do respectivo valor de carga aplicada.

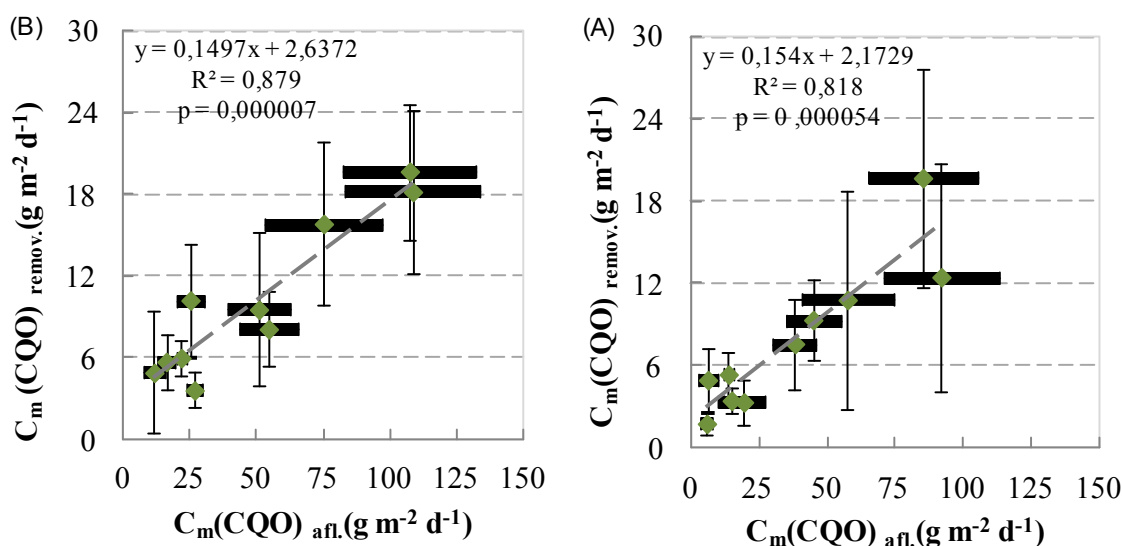
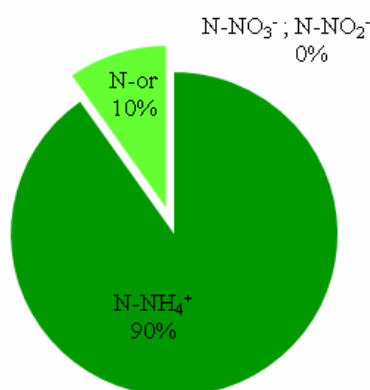


Figura 51- Correlação entre a carga mássica de CQO aplicada e a removida nos leitos alimentados em série de B para A. CQO e Nt no afluente 250 e 50  $\text{mg L}^{-1}$  (leito B) e 210  $\text{mg L}^{-1}$ , 127  $\text{mg L}^{-1}$  (leito A). (Média±Desvio Padrão; Número de determinações  $n \geq 10$ ).

### 3.4.1.5 Transformação dos compostos de azotados em ZHA com *Vetiveria zizanioides*

Os efluentes agro-pecuários, onde se incluem os de suinicultura, após terem sido submetidos a tratamento primário e secundário em lagoas de estabilização possuem ainda grandes quantidades de nutrientes que impossibilitam a sua descarga no meio receptor, necessitando por isso de serem submetidos a tratamento terciário para afinação. O objectivo principal deste trabalho foi o estudo dos mecanismos de remoção dos compostos de azoto em ZHA. No efluente de suinícola bruto o azoto está presente essencialmente nas formas orgânicas e amoniacal, cujo conjunto é vulgarmente designado por azoto kjeldhal. Durante o tratamento a que estes efluentes são submetidos, apesar de ocorrer a remoção de MO, os compostos de azoto permanecem praticamente na forma de azoto orgânico e amoniacal. Nos sistemas de lagunagem, pode ocorrer a volatilização do azoto amoniacal, dependendo de pH, que por vezes é bastante elevado, próximo de 9. A presença de nitrato e nitrito é bastante pequena ou mesmo vestigiária.

O efluente de suinicultura, utilizado para a realização deste trabalho, cuja composição se apresenta na (Tabela 2, 3ª lagoa) não tinha nitrito nem nitrato. Na Figura 52 podemos observar a distribuição percentual das diversas formas de azoto presentes no efluente de suinicultura utilizado para preparar as soluções de alimentação da ZHA. Cerca de 90 % do teor em azoto presente no efluente da suinicultura era azoto amoniacal.

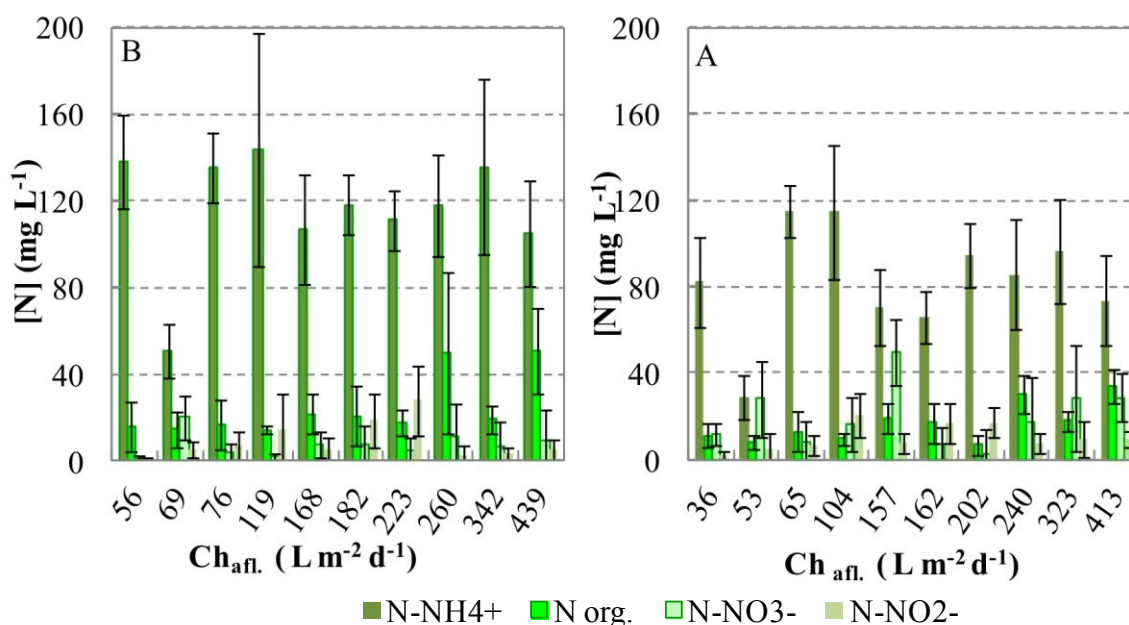


**Figura 52-** Composição percentual do efluente de suinicultura utilizado para alimentar a ZHA de modo contínuo e em série.

O efluente de suinicultura foi diluído com água da torneira e armazenado num reservatório de alimentação para se proceder à alimentação da ZHA. O tempo de



armazenamento dependia do caudal aplicado, a sua composição química sofria algumas alterações, nomeadamente a formação de nitrito e nitrato. As concentrações destas espécies na água residual colhida na suinicultura eram muito baixas ( $[N-NO_3^-] \leq 1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[N-NO_2^-] \leq 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e após a diluição e armazenamento, ocorreu formação destas espécies químicas e obtiveram-se  $[N-NO_3^-] \leq 20 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[N-NO_2^-] \leq 28 \pm 16 \text{ mg L}^{-1}$ , no efluente que alimentou os leitos piloto. Na Figura 53 podemos observar a distribuição dessas formas de azoto, no afluente de cada um dos leitos.



**Figura 53-** Variação das concentrações de azoto amoniacal, orgânico, nitrato e nitrito no afluente dos leitos B e leito A, (alimentados em série de B para A) *versus* Ch aplicadas. (Média±Desvio Padrão; Número de determinações  $n \geq 10$ ).

O azoto amoniacal foi a principal forma azotada fornecida a cada um dos leitos. A distribuição destas formas químicas foi diferente nos dois leitos, dado que no primeiro leito da série (leito B) ocorreu a remoção de azoto amoniacal e nitrificação, pelo que no segundo leito (leito A) a concentração de nitrato foi superior à de azoto orgânico.

A presença de carbono no afluente pode interferir com a oxidação do azoto amoniacal. Para rácios  $CBO_5/Nkj$  entre 1 e 3, estima-se que a fracção de microrganismos nitrificantes varie entre 0,21 e 0,083, limite para ocorrer o óptimo de nitrificação (Metcalf e Eddy, 2003). Este conceito da necessidade de baixo teor em carbono é um pouco dúbio quando se fala em ZHA (Kadlec e Wallace, 2008). O rácio  $CBO_5/Nkj$  foi calculado a partir dos resultados de CQO, atendendo à razão de  $CBO_5/CQO = 0,28$ . A  $CBO_5/Nkj$  foi sempre menor que a unidade (Figura 54) o que de acordo com Crites *et al.*, (2006)

( $\text{CBO}_5/\text{Nkj} < 1$ ) é o ideal para que a comunidade de nitrificantes se desenvolva com eficácia. Note-se que no leito A (o segundo leito) houve um ligeiro aumento desta relação, eventualmente devido à diminuição do Nkj no afluente ao leito. Assim, podemos dizer que a presença da MO não interferiu com a oxidação do azoto amoniacal dado que no efluente de ambos os leitos aumentou a concentração de nitrato.

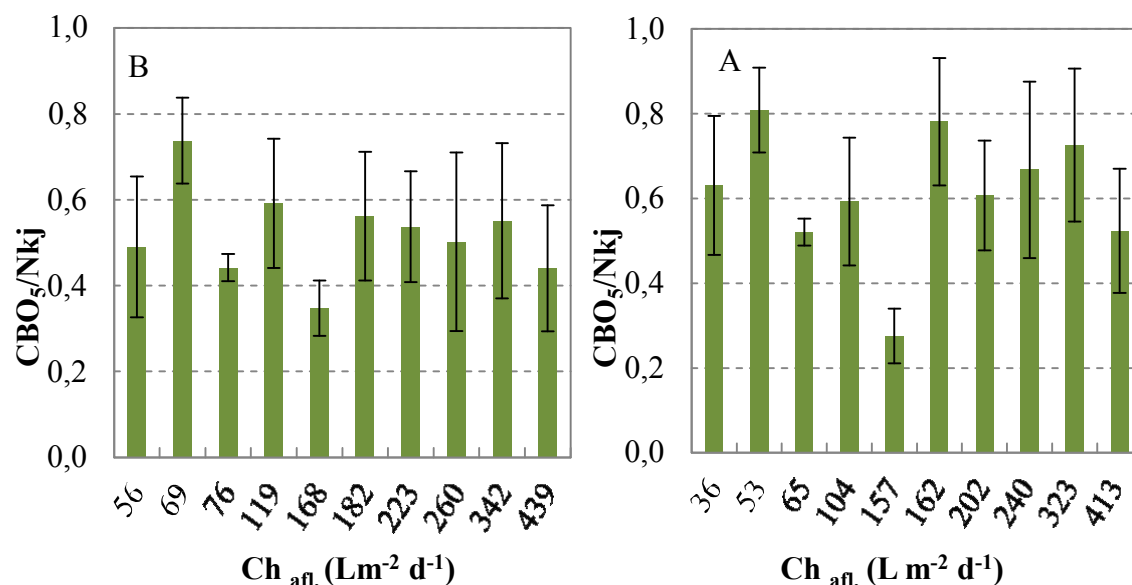


Figura 54- Razão  $\text{CBO}_5/\text{N}$  versus  $\text{Ch}$ , no afluente de B e A (série de B para A.) CQO e Nt no afluente - 250 e 150  $\text{mg L}^{-1}$  (leito B) e 210 e 127  $\text{mg L}^{-1}$  (leito A).

Os resultados e a respectiva discussão que envolve a remoção ou formação dos compostos de azoto serão apresentados em pontos diferentes, para cada um dos leitos.

### 3.4.1.5.1 Primeiro leito da série (Leito B)

O afluente que alimentou o leito era constituído essencialmente por azoto kjeldhal e amoniacal, assim os resultados e respectiva discussão para estes dois parâmetros são apresentados em conjunto e posteriormente o azoto inorgânico (nitrato e nitrito).

A concentração média no afluente foi de  $140 \pm 25 \text{ mg L}^{-1}$  e  $120 \pm 22 \text{ mg L}^{-1}$ , de Nkj e  $\text{N-NH}_4^+$ , tendo diminuído para valores médios de  $108 \pm 24$  e  $90 \pm 24 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente de Nkj e  $\text{N-NH}_4^+$ . As cargas de azoto amoniacal aplicadas variaram de  $3 \pm 0,8 \leq \text{N-NH}_4^+ \leq 44 \pm 10,5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e as cargas removidas foram de  $2 \pm 1 \leq \text{N-NH}_4^+ \leq 13 \pm 5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Figura 55). Para o Nkj (somatório do azoto amoniacal com o orgânico), as cargas aplicadas encontram-se no intervalo de  $4 \pm 0,8 \leq \text{Nkj} \leq 71 \pm 9 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  a que correspondem cargas removidas de  $2 \pm 1 \leq \text{Nkj} \leq 19 \pm 7 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

O perfil de remoção de azoto kjeldhal e amoniacal foi idêntico, já que praticamente todo o azoto kjeldhal era constituído por azoto amoniacal (Figura 55). O azoto amoniacal foi removido, principalmente, através da sua oxidação. Em todos os ensaios, o efluente tinha um teor em nitrato superior ao afluente e por vezes também se verificou a presença de nitrito, embora esta forma química seja instável e facilmente se converta a nitrato, na presença de oxigénio. As eficiências de remoção obtidas foram de 20 a 53% para o azoto amoniacal e de 24 a 54% para o Nkj (Figura 55) .

O azoto kjedhal, constituído por azoto orgânico e amoniacal, foi removido através da diminuição de azoto amoniacal e este foi convertido a nitrato e nitrito, ou outros. O azoto orgânico sofreu amonificação, no entanto o azoto amoniacal não aumentou porque se ia oxidando. Observou-se um ligeiro decréscimo dos valores de pH associados à ocorrência de nitrificação, durante a qual se produzem protões, mas a alcalinidade do afluente, assim como a matriz do substrato podem ter servido de tampão a descidas significativas de pH.

A remoção de azoto amoniacal do afluente pode ter ocorrido por outros processos, além da nitrificação, nomeadamente a assimilação pela biomassa vegetal. Podem também terem existido, em simultâneo, outros processos associados com a remoção de azoto amoniacal além dos já referidos, nomeadamente a produção de enzimas pelas plantas, com capacidade de intervirem na oxidação do azoto amoniacal, do nitrato ou de um qualquer dos subprodutos que se formam durante o processo de oxidação do azoto amoniacal a nitrato.

O aumento de Ch, como consequência do acréscimo de caudal afluente aplicado ao leito, contribui para o aumento das cargas mássicas e devido ao movimento de sucção do afluente, também pode provocar aumento do teor em oxigénio dissolvido. Não se determinou o OD, mas o Eh no efluente do leito aumentou, querendo isto dizer que o oxigénio não foi um factor limitante para a remoção de azoto amoniacal.

Encontram-se na literatura alguns estudos efectuados com o objectivo de analisar a influência do TRH, bem como do aumento das cargas aplicadas, na remoção de azoto amoniacal e kjedhal. Na Tabela 1 encontra-se um resumo de alguns resultados obtidos no tratamento de efluentes de suinicultura. Os TRH aplicados (Lee *et al.*, (2004); Redy *et al.*, 2001), variaram entre 4,3 e 21 d e os aplicados a este leito foram bastante inferiores. Neste leito (B) o valor máximo foi de 5,7 horas, aproximadamente 0,25 d. Segundo estes

autores, o aumento do TRH traduziu-se na depleção das eficiências de remoção destes parâmetros. Nota-se (Tabela 1) que tanto os valores de cargas de azoto aplicadas como as Ch, têm vindo a aumentar ao longo dos anos. Sendo os valores aplicados por Sun *et al.*, (2005), quase 50 vezes superiores ao que foram utilizados por Kantawanichkul *et al.*, (1999), note-se que o modo de alimentação dos sistemas também foi diferente.

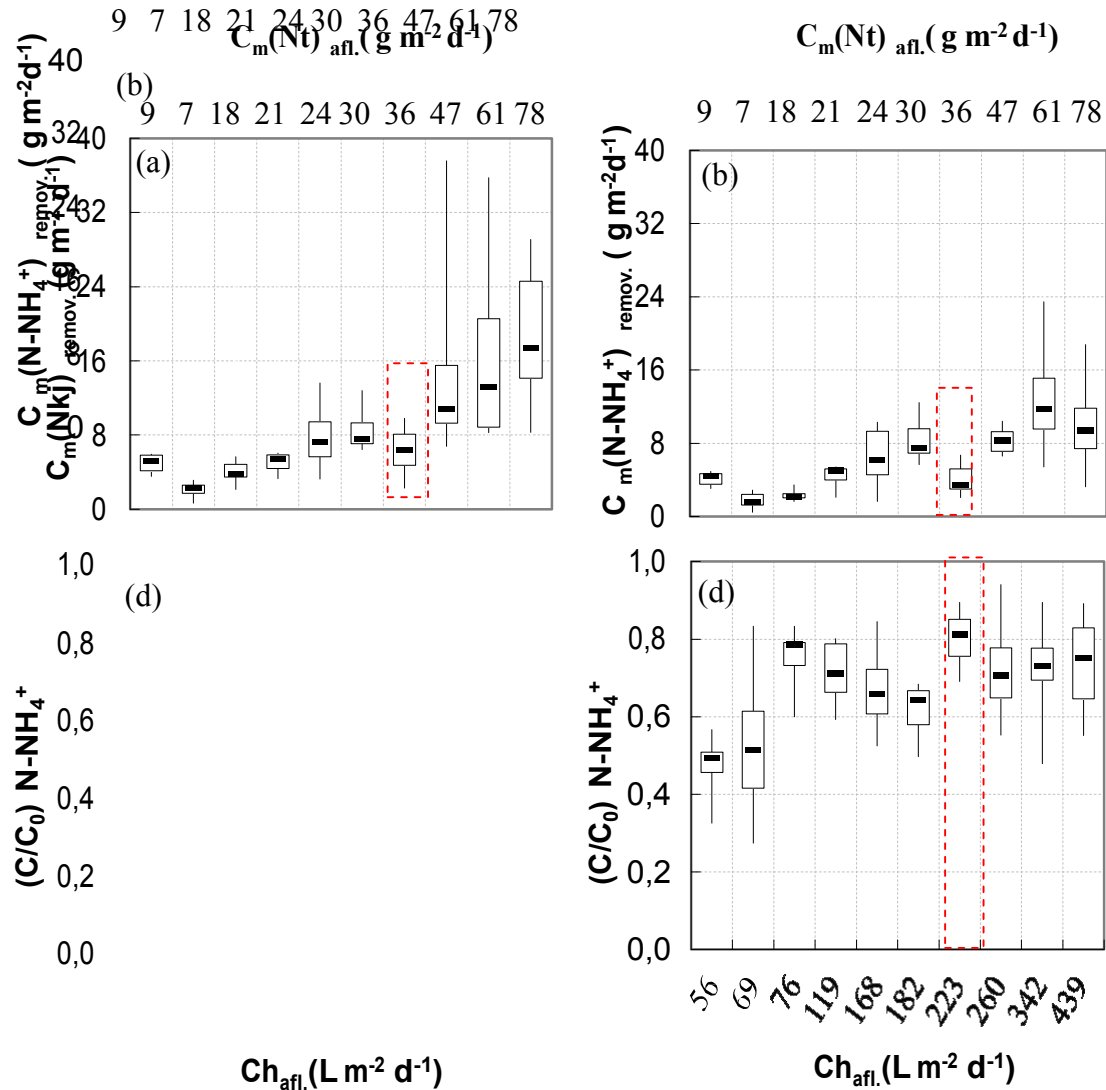


Figura 55- Variação das cargas removidas e da eficiência de remoção de azoto kjeldhal (a; c) e amoniacal (b; d) em função da carga hidráulica e da carga mássica de azoto total aplicadas no leito B (leito alimentado em série de B para A). O teor médio em CQO e Nt no afluente do leito foi  $250 mg L^{-1}$  e  $150 mg L^{-1}$ .

Kantawanichkul *et al.*, (1999), alimentaram os leitos de modo vertical e intermitente e nos ensaios efectuados por Sun *et al.*, (2005) o escoamento foi vertical com condições de alagamento. Alguns dos valores referidos na Tabela 1, estão dentro da gama dos aplicados por nós, embora os ensaios efectuados por Sun *et al.*, (2005), sejam os que

mais se aproximam dos nossos, tanto em cargas mássicas como hidráulicas, mas não no modo de alimentação. Estes autores obtiveram eficiências de remoção de  $\text{NH}_4^+$  de 26 % (sem recirculação), que aumentou quando efectuaram a recirculação do efluente. Concluíram, que um sistema em condições de alagamento, com cargas aplicadas de  $\text{NH}_4^+$  elevadas ( $43,68 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), pode entrar em anaerobiose e a recirculação contribuiu para o aumento do teor de OD disponível e, consequentemente para o aumento da eficiência de remoção, que passou para 47,9%.

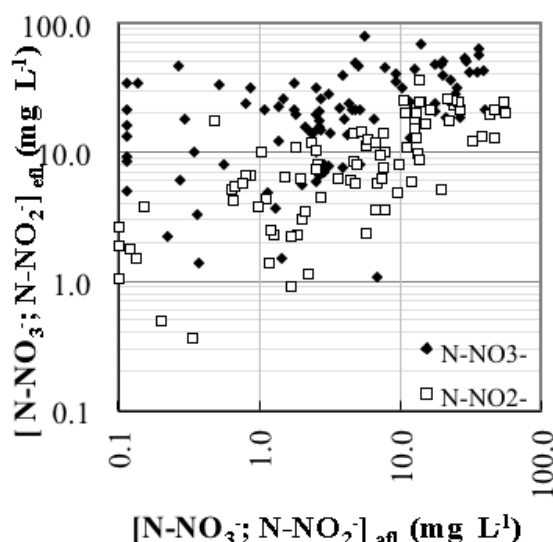
Quando se comparam os resultados de eficiências de remoção de compostos de azoto apresentados (Tabela 1) com os que foram obtidos neste estudo (Figura 55, (c) e (d)), são também os ensaios efectuados por Sun *et al.*, (2005) que mais se aproximam, principalmente no que concerne às cargas mássicas e Ch, embora o modo de funcionamento dos sistemas sejam diferente, bem como o tipo de plantas utilizadas. Assim, podemos dizer que um leito com escoamento vertical ( $0,24 \text{ m}^2 \times 0,35 \text{ m}$ ) permitiu obter eficiências de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  idênticas às obtidas num sistema em condições de alagamento com quatro colunas em série sem recirculação ( $0,90 \text{ m} \times \varnothing 0,095 \text{ m}$ ). Estes resultados deveram-se, muito provavelmente à capacidade da *Vetiveria zizanioides* para efectuar a transferência de oxigénio da atmosfera para o interior do sistema, contribuindo para a oxidação do  $\text{N-NH}_4^+$  e à ocorrência de outros processos, passíveis de contribuir para a remoção de azoto amoniacal, que é necessário identificar.

A temperatura é muitas vezes mencionada por exercer um papel relevante no processo de remoção de azoto. As bactérias nitrificante possuem uma temperatura óptima de desenvolvimento entre 25 e 35 °C e em solos de 30 a 40 °C (Vymazal, 2007), mas foi observada nitrificação a temperaturas entre 4 e 5 °C (Cooper *et al.*, 1996 in Vymazal, 2007). Contudo existe alguma controvérsia sobre este assunto, Cookson *et al.*, (2002) referem que a comunidade nitrificante possui capacidade de adaptação do seu metabolismo a baixas temperatura e de acordo com outros estudos a nitrificação é inibida quando a temperatura da água desce abaixo dos 10°C e desce abruptamente abaixo de 6°C (Herskowitz *et al.*, (1987) e Xie *et al.*, (2003) in Faulwetter *et al.*, 2009).

Nestes ensaios a temperatura média do ar variou entre 10 e 41 °C e no interior do leito de 8 a 36°C e não se notou diminuição na remoção das cargas de azoto amoniacal e kjeldhal. No entanto a planta que foi utilizada apresentou taxas de crescimento bastante elevadas, nos meses de maior luminosidade e temperaturas elevadas. Dado que as plantas

assimilam azoto, é previsível que nos períodos de maior crescimento o azoto removido do afluente seja maior. Não dispomos de dados que nos permitam associar a taxa de crescimento da planta com a assimilação de azoto, seria necessária a realização de outros ensaios com esse objectivo.

O efluente recolhido na suinicultura não possuía azoto nítrico ( $\text{N-NO}_3^-$ ) e nitroso ( $\text{N-NO}_2^-$ ), mas após diluição e armazenamento verificou-se que ocorreu formação de algum nitrato e nitrito no reservatório que alimentou a ZHA (Tabela 8). A água da torneira utilizada possuía um teor de nitrato inferior a  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e o nitrito nunca excedeu os  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , não sendo esta a fonte destes aniões encontrados no afluente de suinicultura diluído. O teor em nitrato, na saída do leito, foi (quase sempre) superior ao de nitrito como se pode observar na Figura 56, indiciando a ocorrência de nitrificação, acompanhada pela diminuição de nitrito e/ou de azoto kjeldhal e amoniacal.



**Figura 56- Variação da concentração do azoto nítrico e nitroso, no afluente e efluente do leito B, alimentado em série de B para A.**

Observou-se uma ligeira diminuição dos valores de pH, causado pela nitrificação que produz prótons, que não foi tão acentuada quanto o esperado, devido à capacidade tampão da matriz do substrato e também do afluente utilizado. O potencial redox do efluente, apesar de a nitrificação ter ocorrido, não diminuiu nestes ensaios (Figura 48 B).

A concentração e a carga de nitrato no efluente do leito B aumentaram em consequência da oxidação do azoto amoniacal (Figura 56 e Figura 57). Mas há um valor que se destaca (assinalado na Figura 57 (a) devido à carga de nitrato presente no efluente, embora não se tenha verificado aumento de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  ou  $\text{N}_{\text{Kj}}$  do

afluente. Este ensaio foi efectuado em Maio de 2007, logo após corte da biomassa vegetal. Tal como o verificado para a CQO, que neste ensaio apresentou uma maior eficiência de remoção, também a quantidade de nitrato presente foi maior.

A carga mássica de nitrato mais elevada produzida foi de  $7 \pm 2 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , obtida quando as  $C_m$  de Nkj e Nt foram de  $71 \pm 9 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e  $78 \pm 8 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e a carga mássica de  $\text{N-NH}_4^+$  de  $44 \pm 10 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Figura 57 (b)). A análise de regressão entre as  $C_m$  de  $(\text{N-NH}_4^+)_{\text{afl.}}$ ,  $(\text{Nkj})_{\text{afl.}}$  e  $(\text{Nt})_{\text{afl.}}$  as  $C_m (\text{N-NO}_3^-)_{\text{prod}}$  (Figura 57 (b)) ( $p < 0,05$ ) permite afirmar que 94,9% da variação da  $C_m (\text{N-NO}_3^-)_{\text{prod.}}$  depende da variação da  $C_m (\text{Nt})_{\text{afl.}}$ ; 95,6% da variação da  $C_m (\text{N-NO}_3^-)_{\text{prod}}$  depende da variação de  $C_m (\text{Nkj})_{\text{afl.}}$  e 93% da variação de  $C_m (\text{N-NO}_3^-)_{\text{prod.}}$  depende da variação da  $C_m (\text{N-NH}_4^+)_{\text{afl.}}$ , tendo havido outros factores que influenciaram a presença de nitrato no efluente, eventualmente a ocorrência em simultâneo de desnitrificação. Verificou-se que era possível a ocorrência de nitrificação num leito piloto, alimentado em modo contínuo com efluente de suinicultura, sem arejamento, com concentrações médias de azoto de  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , com cargas hidráulicas até  $439 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e que o aumento das cargas das diversas formas de azoto aplicadas (amoniacal, kjeldhal e total) se traduzia num aumento da carga de nitrato produzida.

Zhang *et al.*, (2100) efectuaram um estudo com o objectivo de perceber qual o papel das plantas relativamente à presença de algumas enzimas associadas com a remoção de compostos de azoto, nomeadamente a *urease*, *protease*, *L-asparaginase* e *nitrato reductase*. Tendo concluído que a presença das plantas contribuiu para o aumento da actividade destes enzimas e que a remoção de azoto amoniacal e nitrato aumentou com a quantidade de espécies envolvidas no tratamento. Também Kong *et al.*, (2009) constatarem a possibilidade de correlacionar a remoção de azoto amoniacal com a presença das enzimas *urease* e *protease*, numa ZHA plantada com *Vetiveria zizanioides*. Pelo que, neste trabalho, não foram identificados os mecanismos de remoção de azoto amoniacal, mas não é de descartar a hipótese de que a *Vetiveria zizanioides* tenha sido estimulada, pelas elevadas cargas de azoto, para a produção de enzimas que contribuíram para a remoção de compostos de azoto, pois como veremos mais adiante, falta identificar alguns mecanismos que contribuíram para o processo.

As cargas de nitrito à entrada e saída do leito B apresentaram uma grande amplitude de resultados, não havendo diferenças significativas ( $p > 0,05$ ). A dispersão

deveu-se à variação da concentração de nitrito na água residual que alimentou o leito, apesar de ser preparada em cada ensaio com a mesma quantidade de água residual suinícola e a água da torneira estar isenta de nitrito. O nitrito é uma forma química instável, rapidamente se transforma em nitrato, apresentou um comportamento bastante instável sem que tenha sido possível perceber o motivo da sua variação.

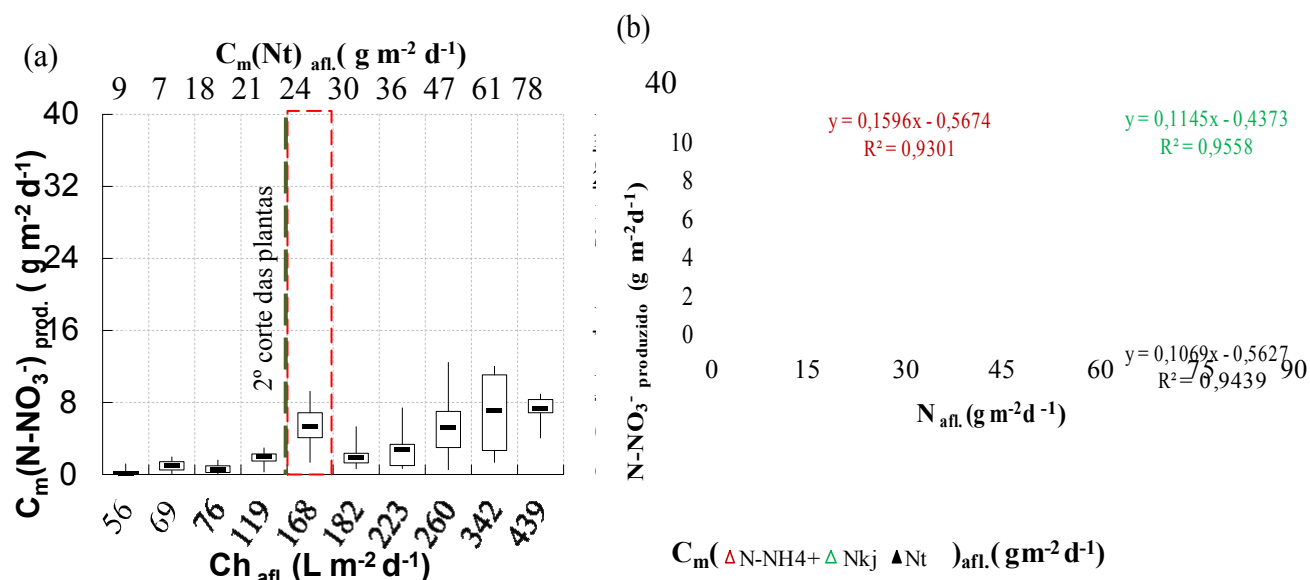


Figura 57- Variação da carga de nitrato produzida (a); correlação entre as cargas médias das diversas formas de azoto aplicadas ( $N-NH_4^+$ ,  $Nkj$  e  $Nt$ ) e a carga média de nitrato produzida (b), no leito B, alimentado em série de B para A.

No ensaio assinalado na Figura 58, ( $Ch$  de  $223\ L\ m^{-2}\ d^{-1}$ ) a carga de nitrito no afluente apresentou o seu valor mais elevado de sempre ( $6 \pm 3\ g\ m^{-2}\ d^{-1}$ ) e pode ter impedido a oxidação do azoto amoniacal, uma vez que neste ensaio as eficiências de remoção de  $Nkj$  e  $N-NH_4^+$  foram bastante baixas (Figura 55, (a) e (b)). Mas a  $C_m$  de nitrato produzida não diminuiu, eventualmente o nitrito existente no afluente foi oxidado a nitrato. Este ensaio foi realizado em Setembro de 2006, numa época do ano em que o crescimento das plantas se encontrava praticamente estabilizada, após um período de crescimento quase exponencial da biomassa vegetal, a assimilação de azoto pela biomassa vegetal pode ter diminuído.

Como o nitrito é uma forma bastante instável e convertida rapidamente a nitrato, amenos que existem impedimentos, a sua presença no efluente pode ser devida a TRH pequeno ou *deficit* de OD, factores que impedem a nitrificação por completo. Dado que o oxigénio não foi um reagente limitante, o baixo TRH aplicado pode ter contribuído para



um menor tempo de contacto entre o afluente, os microrganismos e a biomassa vegetal impedindo a sua conversão a nitrato.

O nitrito, em condições anóxicas, pode reagir com o azoto amoniacal originando azoto gasoso, mas o facto de existir nitrato em concentrações elevadas no efluente e estarem presentes valores bastante elevados de azoto amoniacal disponível, leva-nos a pensar que este processo não terá ocorrido eventualmente porque não houve depleção de OD.

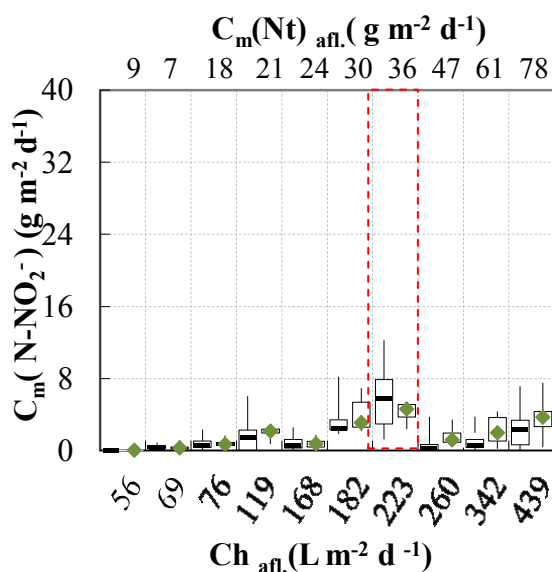


Figura 58- Variação das cargas hidráulica e da carga mássica de  $\text{N-NO}_2^-$  e  $\text{Nt}$  ao leito B, em função da carga total aplicada. Teor médio em  $\text{C}_m$  QO e  $\text{Nt}$  no afluente do leito B

### Análise de regressão linear múltipla

A concentração de azoto amoniacal e kjeldhal no efluente foi correlacionada, através de uma análise de regressão linear múltipla, com a respectiva concentração no afluente e Ch aplicada, através da Eq. 1.16 ( $C_{\text{eff}} = a C_{\text{afl.}}^b Ch^c$ ). Testou-se a significância da regressão através de análise de variância, e considerou-se estatisticamente significativa para  $p < 0,05$  (Montgomery e Runger, 2003).

Os parâmetros de regressão e os respectivos coeficientes de correlação, obtidos para cada intervalo de cargas mássicas aplicadas, encontram-se na Figura 59 e Tabela 15. Testando a significância dos coeficientes parciais (a, b e c) observou-se que, para cargas de  $\text{N-NH}_4^+$  ou  $\text{Njk} \geq 16 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , o coeficiente c, que traduz a influência da Ch sobre a concentração no efluente de azoto amoniacal ou  $\text{Njk}$ , não é significativo ( $p > 0,05$ ) e não contribui significativamente para o modelo.

Os resultados observados (reais) compararam-se com os calculados através da aplicação dos parâmetros de correlações obtidos e, podemos dizer que a aplicação do modelo permite obter no efluente concentrações muito próximas das que se obtiveram na realidade (Figura 59).

**Tabela 15- Coeficientes de regressão linear múltipla obtidos e que permitem correlacionar as  $[N-NH_4^+]$  e de  $[Nkj]$  no efluente com as do afluente e Ch, no leito B, alimentado de B para A.**

N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		Nkj	
Leito B			
Carga N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <15 g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	C <sub>efl.</sub> = 1,469 C <sub>afl.</sub> <sup>1,145</sup> Ch <sup>0,536</sup>  R <sup>2</sup> = 0,8141	Carga Nkj < 15 g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	C <sub>efl.</sub> = 0,509 C <sub>afl.</sub> <sup>1,234</sup> Ch <sup>0,293</sup>  R <sup>2</sup> = 0,8141
Carga N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 16 a 64 g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	C <sub>efl.</sub> = 0,582 C <sub>afl.</sub> <sup>1,064</sup> Ch <sup>0,038</sup>  R <sup>2</sup> = 0,712	Carga Nkj 16 a 84 g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	C <sub>efl.</sub> = 0,6839 C <sub>afl.</sub> <sup>1,027</sup> Ch <sup>0,0020</sup>  R <sup>2</sup> = 0,681

A possibilidade de se utilizarem os coeficientes (a, b e c) determinados por Knight *et al.*, (2000) e Stone *et al.*, (2004) em efluente agro-pecuários e suínícolas, para o azoto amoniacal, foi avaliada (Figura 59). Assim, os coeficientes propostos por Knight *et al.*, (2000) permitem a obtenção de concentrações de efluentes muito próximas das observadas e com o mesmo comportamento no que concerne à influência da Ch quando as  $C_m$  aplicadas são superiores a 16 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Estes coeficientes foram determinados em ZHA com Ch de 30 a 480 L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, muito idênticas às que se utilizaram neste trabalho. Relativamente aos coeficientes propostos por Stone *et al.*, (2004), a concentração final do efluente afasta-se bastante dos nossos resultados, com menores eficiências de remoção para as cargas mássicas aplicadas superiores a 15 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. As Ch médias utilizadas por estes autores foram  $20 \pm 10$  L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

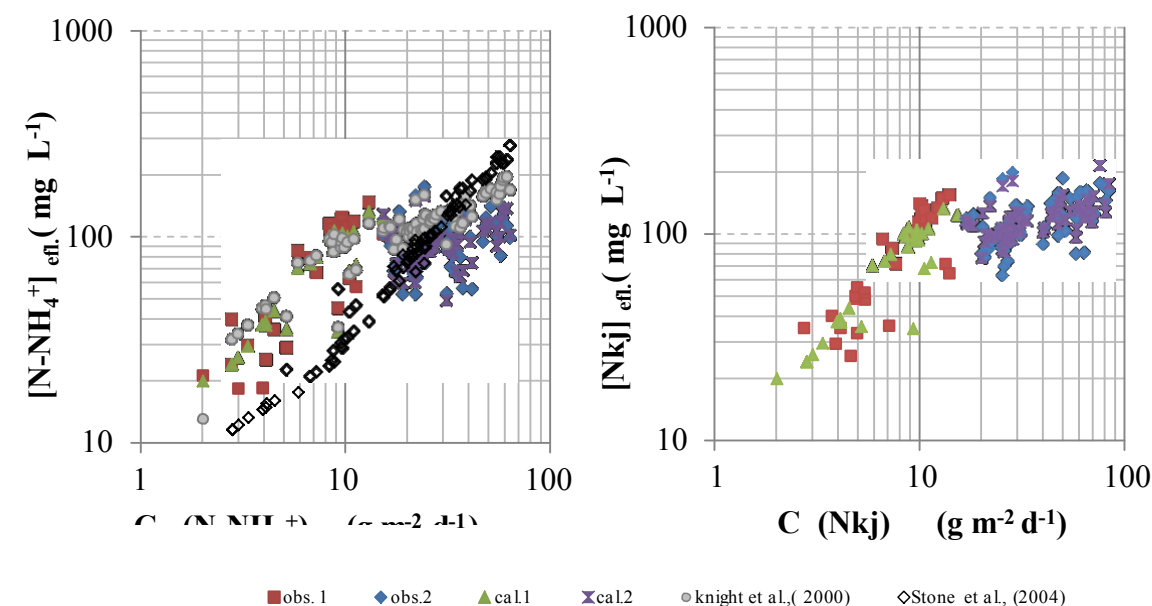


Figura 60: Relação entre as concentrações de  $N-NH_4^+$  e  $Nkj$  no efluente e as cargas de  $N-NH_4^+$  e  $Nkj$  removidas.

Para se estudar a influência da variação da carga hidráulica e/ou da carga de azoto total sobre a remoção de  $N-NH_4^+$  e  $Nkj$ , procedeu-se de modo idêntico ao efectuado para o primeiro leito. Assim, recorreu-se à representação gráfica das cargas de  $N-NH_4^+$  e  $Nkj$  removidas e respectivas eficiências de remoção ( $C/C_0$ ) versus  $Ch$  e  $C_m$  (Nt) (Figura 60). As cargas de azoto amoniacal aplicadas variaram de  $2 \pm 0,5 \leq N-NH_4^+ \leq 31 \pm 8$  g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e as cargas removidas foram de  $1 \pm 0,5 \leq N-NH_4^+ \leq 11 \pm 6$  g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (Figura 60). Para o  $Nkj$  (somatório do azoto amoniacal com o orgânico), as cargas aplicadas encontram-se no intervalo de  $2 \pm 1 \leq Nkj \leq 47 \pm 11$  g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> a que correspondem cargas removidas de  $1 \pm$

$0,5 \leq N_{kj} \leq 17 \pm 6 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Em todos os ensaios ocorreu a nitrificação, contribuindo para a depleção do teor em azoto amoniacal.

As eficiências de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  e  $N_{kj}$  variaram de 49 a 26%, e 51 a 25%, respectivamente. Os valores mais elevados foram obtidos nos dois primeiros ensaios, quando as  $Ch$  foram de 36 e 53  $\text{L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e carga de  $N_t$  de 3 e 4  $\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . A partir destes ensaios e até ao final do período de realização dos trabalhos, a eficiência de remoção não apresentou grandes variações, apesar de a  $Ch$  ter aumentado até 413  $\text{L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e a carga mássica de azoto total até 59  $\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . As cargas removidas aumentaram em função das cargas aplicadas (Figura 60 (a) e (b)).

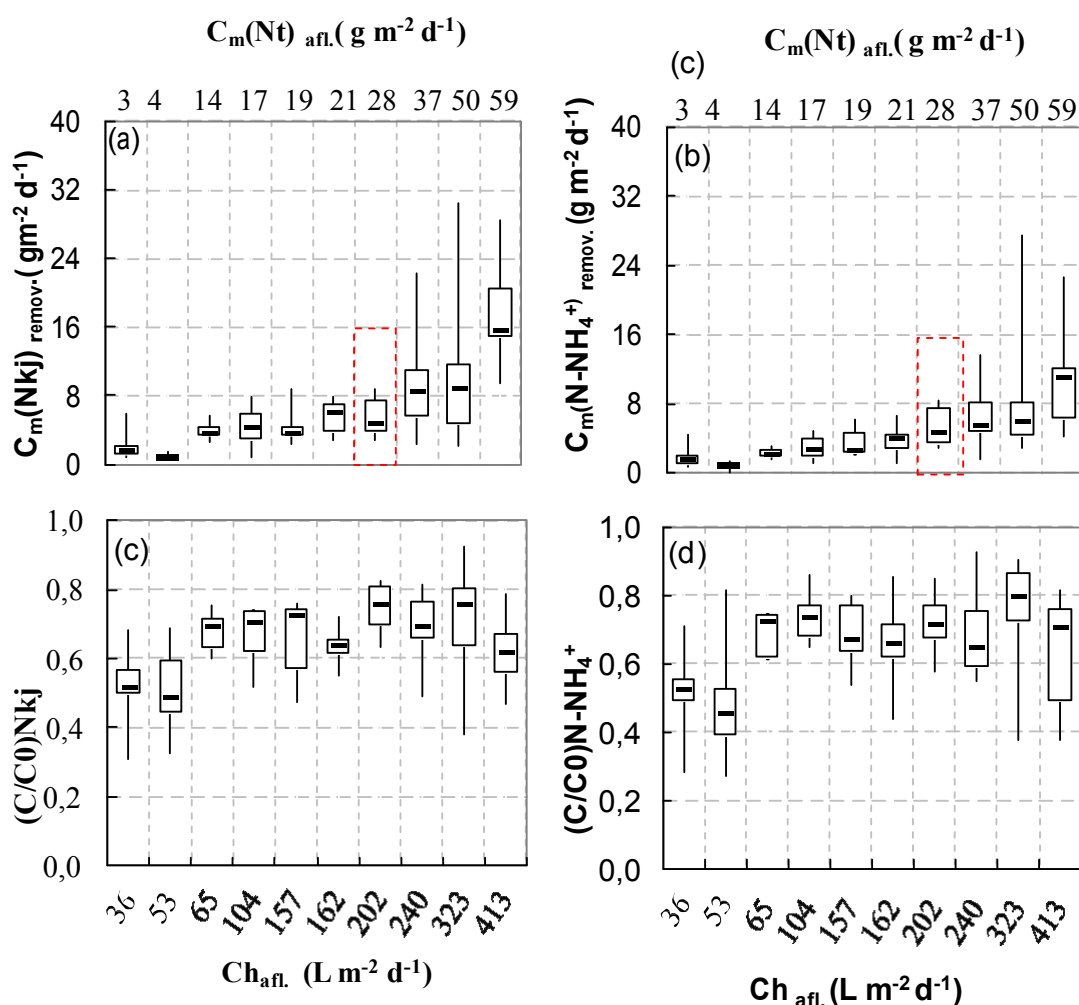
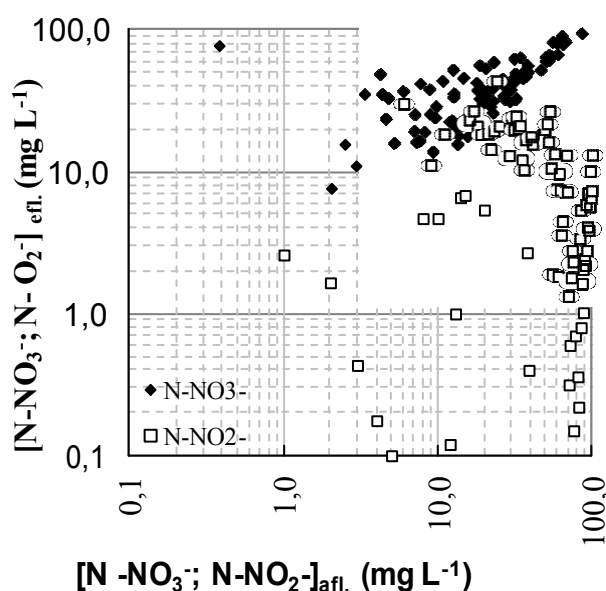


Figura 60 - Variação das cargas removidas e da eficiência de remoção de azoto kjeldhal (a; c) e amoniacal (b; d) em função da carga hidráulica e da carga mássica de azoto total aplicadas no leito A (leito alimentado em série de B para A). O teor médio em CQO e  $N_t$  no afluente do leito foi 210  $\text{mg L}^{-1}$  e 130  $\text{mg L}^{-1}$ .

Verificou-se que as cargas de  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{Nkj}$  removidas aumentaram com o aumento da Ch e das cargas mássicas aplicadas, o leito respondeu ao de acordo com uma cinética de primeira ordem (Figura 60).

O afluente deste leito possuía nitrato e nitrito, resultante de nitrificação ocorrida previamente no leito B. A concentração de nitrito diminuiu devido à passagem pelo leito. O teor em nitrato também aumentou devido à curta diminuição do teor em azoto amoniacal e kjeldhal e eventualmente oxidação de nitrito (Figura 61 e Figura 62 (a)). Em todos os ensaios ocorreu a formação de nitrato, tendo a carga de nitrato produzida aumentado à medida que as cargas hidráulicas e mássicas de azoto amoniacal e kjeldhal aumentaram.



**Figura 61-** Concentração do azoto nítrico e nitroso, no afluente e efluente do leito A (leito alimentado em série de B para A).

A taxa de nitrificação máxima foi de  $8 \pm 4 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ , obtida com valores de Ch de  $413 \pm 36 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e cargas aplicadas de  $59 \pm 11$  e  $47 \pm 11 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  respectivamente para Nt e Nkj quando a carga de azoto amoniacal foi  $29 \pm 10 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Figura 62). O acréscimo da Ch e das cargas mássicas contribuiu para o aumento da carga de nitrato presente no efluente (Figura 62), pese o facto de o TRH diminuir à medida que a Ch aumenta. Tal como no primeiro leito, não é de descartar a hipótese de que a *Vetiveria zizanioides* tenha sido estimulada pelas elevadas cargas de azoto aplicadas, para produzir enzimas com capacidade de actuar na remoção dos compostos de azoto.

Estabeleceu-se uma correlação linear entre as cargas aplicadas das diversas formas de azoto e carga de nitrato produzida (Figura 62 (b)) ( $p < 0,05$ ).

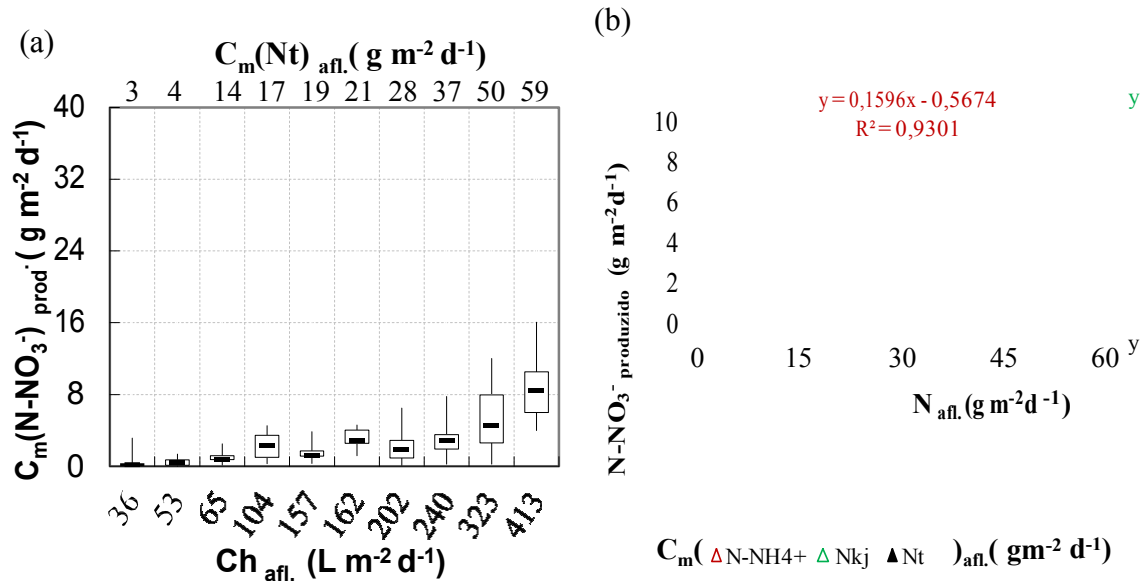


Figura 62- Variação da carga de nitrato produzida (a), Correlação entre as cargas médias das diversas formas de azoto aplicadas ( $N-NH_4^+$ ,  $Nkj$  e  $Nt$ ) e a carga média de nitrato produzida (b), no leito A, alimentado em série de B para A.

Através dos coeficientes de determinação podemos afirmar que 89,6 % da variação da  $C_m(N-NO_3^-)_{prod.}$  é dependente da variação de  $C_m(Nt)_{afl.}$ , 90,1% da variação da  $C_m(N-NO_3^-)_{prod.}$  depende da variação da  $C_m(Nkj)_{afl.}$  e ainda que 79,1% da variação da  $C_m(N-NO_3^-)_{prod.}$  depende da variação da  $C_m(N-NH_4^+)_{afl.}$ . Existiram outros factores que influenciaram a presença de azoto nítrico no efluente deste leito eventualmente a ocorrência em simultâneo de desnitrificação. O nitrito foi, em regra, oxidado a nitrato com excepção dos três últimos ensaios (assinalados na Figura 63) em que a sua carga aumentou no efluente do leito, provavelmente devido ao TRH com que os ensaios foram efectuados ( $36 \text{ min} \leq \text{TRH} \leq 108 \text{ min}$ ) e não ter havido tempo para que a segunda etapa da nitrificação ocorresse. Mas a remoção de azoto amoniacal e kjeldhal não diminuíram devido à presença de nitrito no afluente.

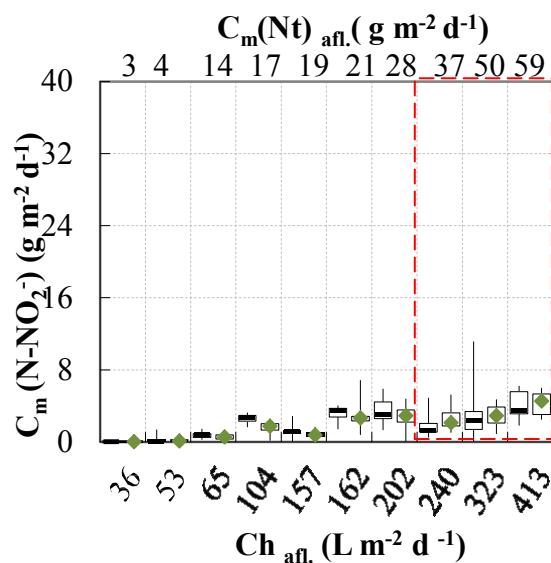


Figura 63- Variação das ca  
série de B para A). O teor  
(leito A).

75  
e Nt no afluente dos leitos 101 e 102 de 210 mg L<sup>-1</sup> e 130 mg L<sup>-1</sup>

### Análise de regressão linear múltipla

Tal como para o leito B, também se efectuou análise de regressão linear múltipla para as concentrações de azoto amoniacal e kjeldhal no efluente com as do afluente e a Ch (Figura 64 e Tabela 16). O coeficiente  $c$ , que traduz a influência da Ch sobre a concentração efluente de  $\text{N-NH}_4^+$  ou Njk, não contribui significativamente para o modelo ( $p > 0,05$ ) para cargas mássicas aplicadas de  $\text{N-NH}_4^+$  ou Njk superiores a  $10 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

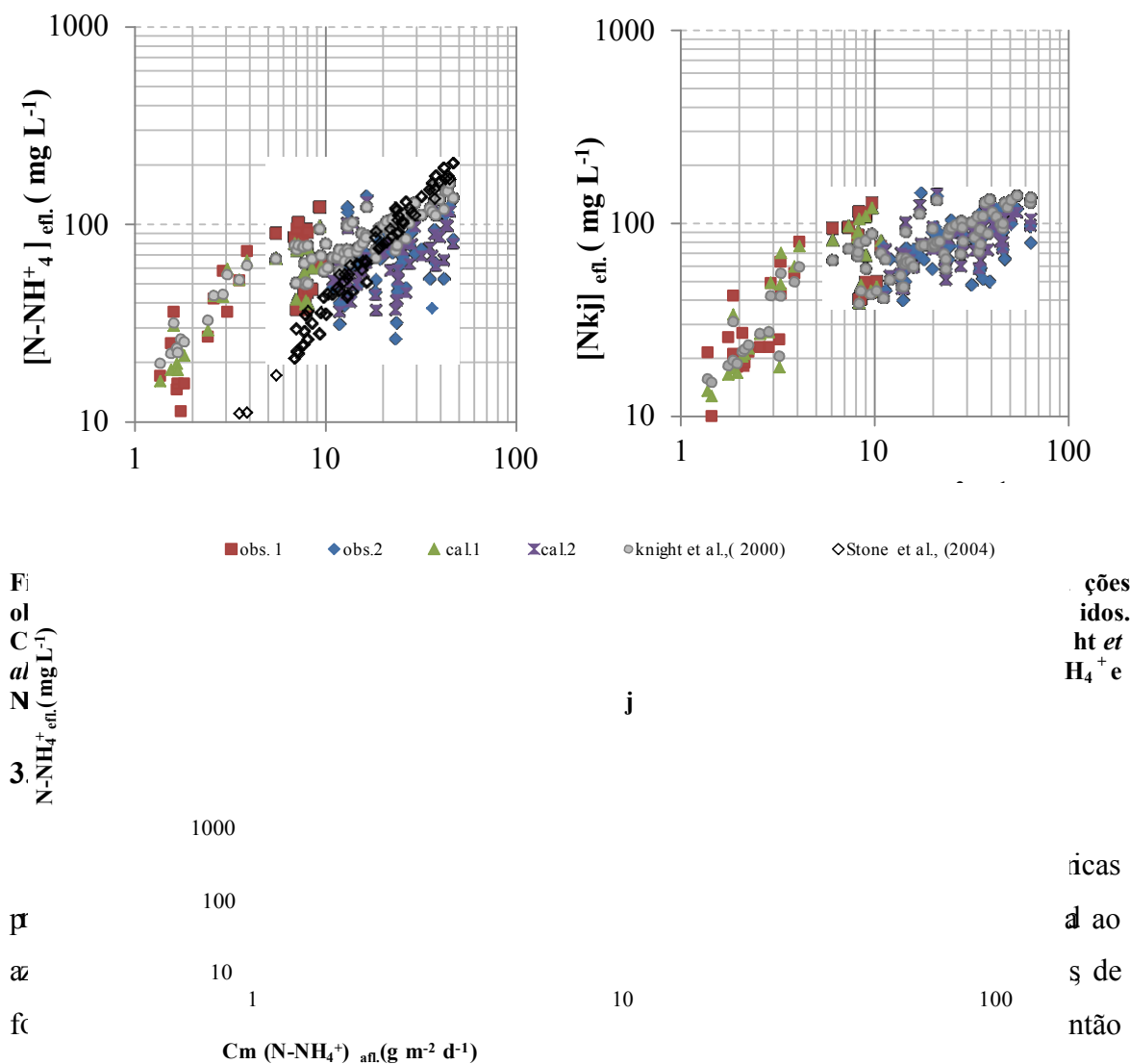
Tabela 16- Coeficientes de regressão linear múltipla obtidos e que permitem correlacionar as  $[\text{N-NH}_4^+]$  e de  $[\text{Njk}]$  no efluente com as do afluente e Ch, no leito A, alimentado de B para A.

N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		Nkj	
Leito A			
Carga N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <10 g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	C <sub>efl.</sub> = 1,079 C <sub>afl.</sub> <sup>1,027</sup> Ch <sup>0,211</sup>  R <sup>2</sup> = 0, 888	Carga Nkj <10 g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	C <sub>efl.</sub> = 0,512 C <sub>afl.</sub> <sup>1,641</sup> Ch <sup>0,162</sup>  R <sup>2</sup> = 0,919
Carga N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 11 a 47 g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	C <sub>efl.</sub> = 0,489 C <sub>afl.</sub> <sup>1,085</sup> Ch <sup>-0,0023</sup>  R <sup>2</sup> = 0, 711	Carga Nkj 11 a 64 g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	C <sub>efl.</sub> = 0,81 C <sub>afl.</sub> <sup>1,064</sup> Ch <sup>0,032</sup>  R <sup>2</sup> = 0,7133

A concentração de cada um destes parâmetros no efluente observada (real) foi comparada com a calculada (Figura 64), constatou-se ser possível através da aplicação dos coeficientes de correlação, conhecendo a concentração afluente e a Ch, prever a

concentrações no efluente. Os coeficientes de correlação propostos por Knight *et al.*, (2000) (Figura 64) permitem a obtenção de concentrações de efluente muito próximas das observadas, com o mesmo comportamento no que concerne a  $C_m$  até  $10 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

Relativamente ao modelo proposto por Stone *et al.*, (2004), afasta-se bastante dos nossos resultados, provavelmente pelo mesmo já referido anteriormente (Ch de  $20 \pm 10 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ).



Observa-se, que em cada um dos leitos,  $C_m(\text{N-NH}_4^+)_{\text{afl}} = C_m(\text{N-NH}_4^+)_{\text{effl.}} + C_m(\text{N-NH}_4^+)_{\text{rem.}}$ . Após a circulação e análise do balanço de massa para cada ensaio, em cada um dos leitos, verificou-se a existência de uma parcela  $(\text{Nt})_{\text{rem.}}$  cujos mecanismos de remoção interessa identificar. No primeiro leito, B, a carga de  $\text{Nt}$  afluyente foi de  $7 \pm 0,4 \leq \text{Nt}_{\text{afl.}} \leq 78 \pm 8 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e a carga mássica removida foi de  $1 \pm 0,4 \leq \text{Nt}_{\text{rem.}} \leq 15 \pm 7 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . No leito A, as cargas



aplicadas foram de  $3 \pm 0,8 \leq Nt_{\text{afl.}} \leq 59 \pm 11 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e as removidas de  $1 \pm 0,1 \leq Nt_{\text{rem.}} \leq 10 \pm 1 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Figura 65).

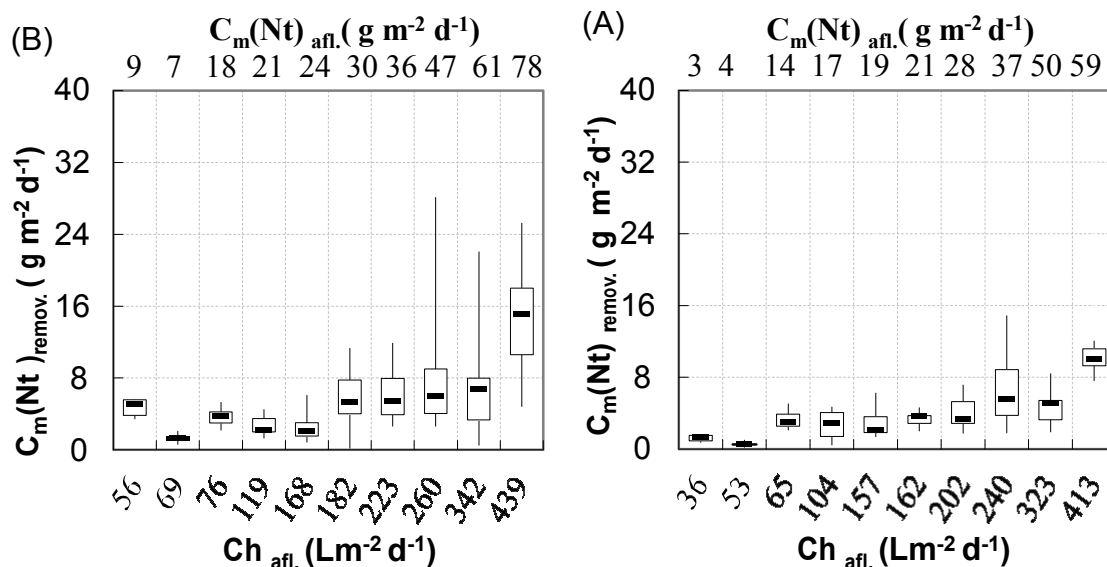


Figura 65- Carga de azoto total removida em função da Ch aplicada nos leitos B e A, alimentados em série de B para A. O teor médio em Nt no afluente dos leitos foi  $150 \text{ mg L}^{-1}$  (leito B) e  $127 \text{ mg L}^{-1}$  (leito A).

A eficiência de remoção de Nt obtida no leito B variou de 11 a 53 % e no leito A de 10 a 36 %. A análise de regressão entre as cargas de azoto total aplicadas e as cargas removidas (Figura 66) ( $p < 0,05$ ), mostrou que no leito B 84,8% da variação  $C_m(Nt)_{\text{remov.}}$  dependeu da variação de  $C_m(Nt)_{\text{afl.}}$ . No leito A 87,8% da variação  $C_m(Nt)_{\text{remov.}}$  dependeu da variação de  $C_m(Nt)_{\text{afl.}}$ .

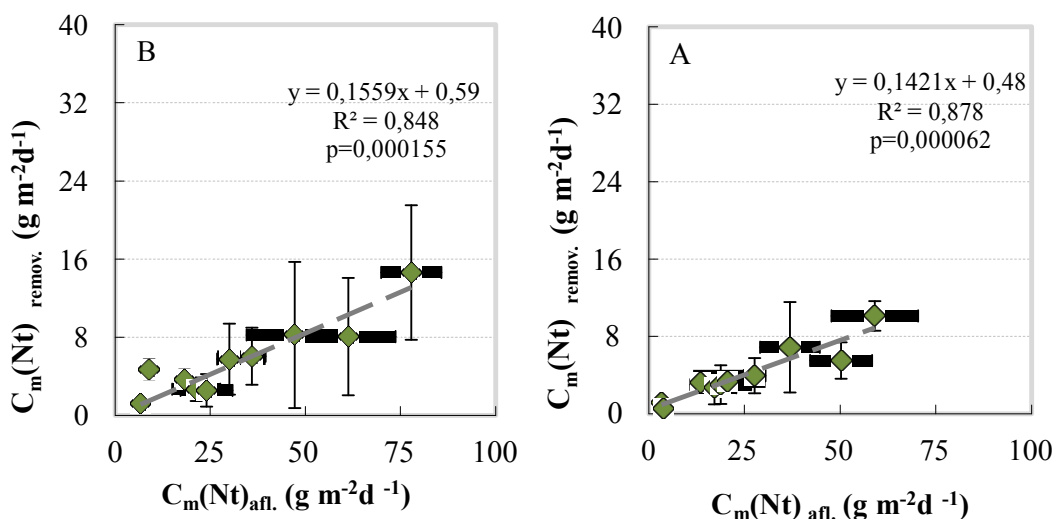


Figura 66- Relação entre as cargas de Nt aplicadas e as cargas removidas, no primeiro leito (B) e no segundo leito (A) (leito alimentado em série de B para A). (Média±Desvio Padrão); ( $n \geq 10$ )- Número de Determinações.

As percentagens remanescentes dizem respeito a outros parâmetros que influenciaram a remoção de azoto.

### **3.4.1.6 Mecanismos envolvidos na remoção azoto**

São vários os mecanismos associados com a remoção de azoto total, incluindo a nitrificação associada à desnitrificação, a volatilização, amonificação, assimilação pelas plantas e microrganismos, adsorção de amónio e anammox (Vymazal, 2007). Iremos de seguida analisar em separado a contribuição de cada um deles no presente estudo.

#### **Volatilização**

A volatilização do amoníaco depende do pH do afluente e do equilíbrio químico que se estabelece entre o amoníaco e o azoto amoniacal. Como os valores de pH ao longo do sistema de tratamento apresentaram um máximo no afluente de 8,7 e este diminuiu sempre (devido à ocorrência de nitrificação), foi pouco provável que a volatilização tivesse contribuído com valores substanciais para a diminuição do azoto afluente. A percentagem média de amoníaco no afluente foi de 8% para o leito B e no leito A 5%. Pelo que as concentrações de amoníaco médias de  $9,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $4 \text{ mg L}^{-1}$ , são tão pequenas que não tem qualquer significado comparadas com as quantidades removidas.

#### **Adsorção pelo material dos leitos**

Quando se seleccionou material de enchimento dos leitos (3.1) foram efectuados ensaios para verificar a sua capacidade de adsorver as diversas formas de azoto, e concluiu-se que as concentrações de azoto amoniacal testadas e idênticas àquelas com que se realizaram estes trabalhos, permaneciam constantes durante o tempo que estiveram em contacto com a matriz do substrato. A adsorção de azoto por parte da matriz teve um contributo irrelevante.

#### **Amonificação**

A amonificação ocorreu em todos os ensaios e consistiu na conversão do azoto orgânico em amoniacal que foi convertido a nitrato, nitrito, ou outro produto final, ou ainda assimilado pelas plantas, porque a concentração em azoto amoniacal no efluente não aumentou. Nestes ensaios a diminuição do azoto orgânico ocorreu numa gama entre  $0,6 \pm 0,5 \leq N_{\text{org}} \leq 11 \pm 4 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  no leito B e, menor no leito A que foi de

$0,1 \pm 0,1 \leq N_{org} \leq 9 \pm 5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . O contributo directo deste processo para a remoção de azoto não foi quantificável.

### **Anammox**

As cargas de nitrato presentes no efluente de cada um dos leitos foram bastante superiores àquelas que seria produzidas caso este processo tivesse ocorrido. Deste modo, somos levados a concluir que a nitrificação, seguida de desnitrificação serão os principais processos de remoção de azoto, juntamente com a assimilação por parte das plantas, folhas e raízes.

### **Assimilação pela biomassa vegetal**

Um dos contributos principais para a remoção de azoto deve ser a sua assimilação por parte da vegetação presente na ZHA. Os teores de azoto incorporados na biomassa vegetal da *Vetiveria zizanioides* foram de  $0,65 \pm 0,02 \text{ g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  ( $2372 \pm 73 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) e de  $0,77 \pm 0,03 \text{ g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  ( $2810 \pm 110 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) respectivamente para o primeiro leito (B) e segundo (A) leito da série.

Já foram analisados e discutidos alguns dos possíveis mecanismos que contribuíram para a remoção de azoto na ZHA plantada com *Vetiveria zizanioides*, no entanto somando cada uma destas parcelas, ainda está azoto em falta para o fecho do balanço de massa. Algum desse azoto pode ter sido retirado através da assimilação das plantas, já que necessitávamos de efectuar um maior e mais frequente número de determinações de azoto na biomassa foliar e radicular, para se saber exactamente a quantidade incorporada em cada ensaio. Por dificuldades operatórias e logísticas tal não foi possível.

É necessário identificar o modo como a parcela de azoto em falta no balanço de cargas foi removida. Ocorreu a nitrificação que foi muito provavelmente seguida de desnitrificação nas zonas anóxicas, mas os valores de pH e Eh no efluente, de cada um dos leitos, não apresentaram alterações significativas. O estudo da contribuição das plantas é uma via a ser explorada na tentativa de perceber como a remoção de azoto se processou.

### 3.4.1.7 Conclusões

Neste estudo foram utilizados dois leitos B e A, alimentados em série de B para A mantiveram-se os teores médios de Nt e de CQO afluentes ao leito B próximas de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  e  $250 \text{ mg L}^{-1}$  e no afluente do leito A de  $127 \text{ mg L}^{-1}$  e  $210 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente de Nt e CQO. Fizeram-se variar as Ch de 56 a  $459 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  no leito B e 36 a  $413 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  no leito A. Obtiveram-se remoções de CQO até 40 % no leito B e até 46% no leito A, no conjunto dos dois leitos foi possível remover até  $20 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  quando a carga aplicada foi de  $107 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

Podemos dizer que numa ZHA composta por dois leitos de escoamento vertical ( $0,24 \text{ m}^2 \times 0,35 \text{ m}$ ), alimentados em série, foi possível tratar efluentes de suinicultura com  $\text{N-NH}_4^+$  até  $207 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$  ( $266 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4^+$ ; 15 mM) sem que se fizessem sentir quaisquer efeitos de toxicidade na *Vetiveria zizanioides*.

A ZHA alimentada com concentrações de Nt até  $280 \text{ mg L}^{-1}$  e Ch até  $439 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  em modo contínuo, com efluente de suinicultura, sem arejamento, permitiu a ocorrência de nitrificação. O aumento das cargas das diversas formas de azoto aplicadas (amoniacal, kjeldhal e total) traduziu-se num aumento da carga de nitrato produzida. No primeiro leito da série (B) obtiveram-se taxas de nitrificação até  $7 \pm 2 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e no segundo leito até  $8 \pm 4 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . No conjunto dos dois leitos foi possível obter taxas de nitrificação até  $8 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , quando a carga de azoto aplicada foi em média de  $78 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Apesar das elevadas eficiências de remoção de CQO e azoto, as suas concentrações eram ainda superiores ao valor limite de emissão permitido pela legislação em vigor.

Não foi encontrada qualquer influência da temperatura sobre as taxas de nitrificação, nem na eficiência de remoção de todos os outros compostos (CQO,  $\text{N-NH}_4^+$ , Nkj e Nt).

Através de um balanço de massa ao azoto total verificou-se que a quantidade de Nt removida no leito B variou de 1 a  $15 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e no leito A de 0,5 a  $10 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . A volatilização, a adsorção pelo substrato (Leca ® NR 10/20) tiveram um contributo insignificante. Concluiu-se que até 8% do azoto removido foi assimilado pelas plantas e cerca de 90% do azoto removido desconhecem-se os mecanismos inerentes ao (s) processo(s) e que é necessário clarificar num trabalho futuro.

### 3.4.2 Efluente sintético preparado com adição de sais de amónio

O sistema de leitos piloto foi alimentado com efluente sintético, preparado com sais de amónio, meio mineral e hidrogenocarbonato de sódio para manter constante a alcalinidade. A alimentação aos leitos D (1º) e C (2º) foi efectuada em modo contínuo, com escoamento vertical, de D para C (Figura 67) as Tabela 9 e Tabela 10 encontram-se as condições operatórias aplicadas aos dois leitos. Os ensaios encontram-se dispostos por ordem crescente de carga hidráulica aplicada (Ch).

O comportamento da *Vetiveria zizanioides* perante concentrações de azoto amoniacal de  $46 \pm 21 \leq [\text{N-NH}_4^+] \leq 480 \pm 14 \text{ mg L}^{-1}$  foi avaliado. Pretendeu-se estudar o efeito da variação das cargas hidráulica e cargas mássicas de azoto sobre o desempenho do sistema e quais os mecanismos envolvidos na remoção dos compostos de azoto.

Os resultados de cada parâmetro são apresentados em conjunto para os dois leitos, excepto os referentes ao azoto (azoto amoniacal, nitrato e nitrito) que são apresentados e discutidos individualmente para cada leito.

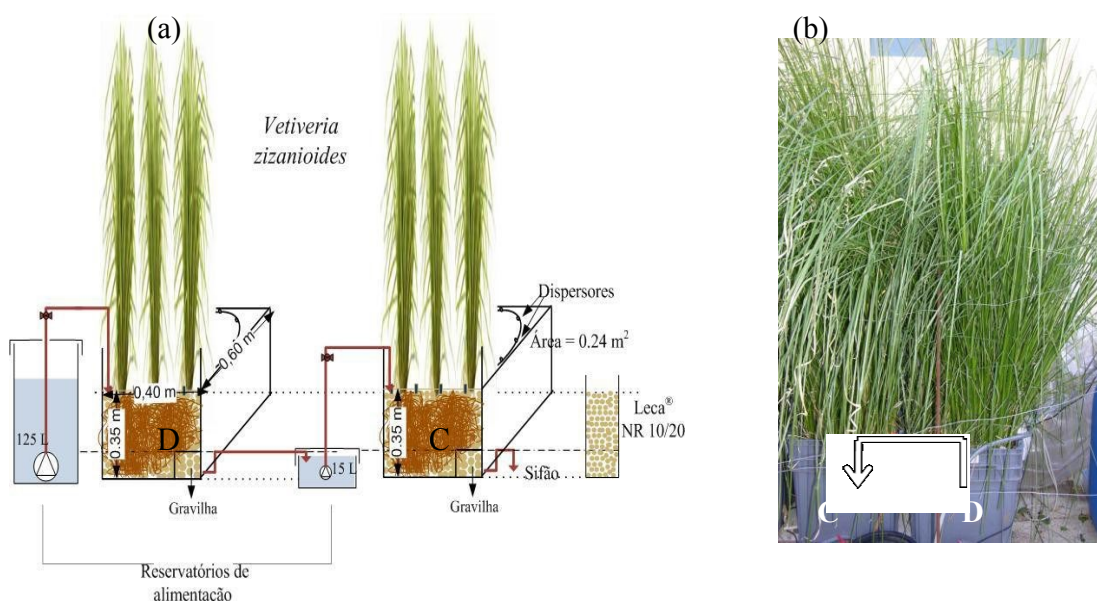


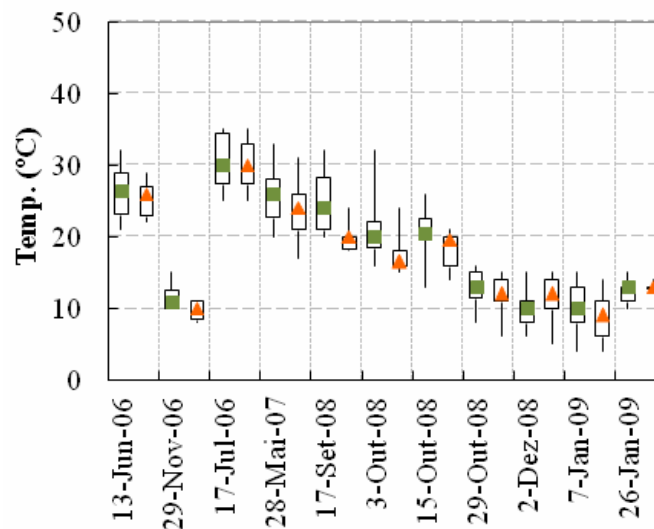
Figura 67- Esquema representativo dos leitos onde se realizaram os ensaios (a); fotografia dos dois leitos, onde se pode ver o sentido do escoamento na ZHA (b).

As Ch aplicadas ao primeiro leito da série (D) variaram de  $65 \pm 9$  a  $497 \pm 9 \text{ L m}^{-2} \text{d}^{-1}$  e no segundo leito (C), devido à evapotranspiração foram ligeiramente inferiores e de  $53 \pm 8$  a  $481 \pm 10 \text{ L m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Molle *et al.*, (2008) utilizaram um sistema combinado de fluxo vertical e horizontal para remover azoto, alimentaram o leito vertical

em modo descontínuo e as cargas hidráulicas de  $370 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Tietz *et al.*, (2007) no tratamento de um efluente urbano, escoamento vertical, alimentação intermitente aplicaram uma Ch de  $44,2 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Kantawanichkul *et al.*, (2009) em sistemas à escala piloto, escoamento vertical (com altura de enchimento de 50 cm), aplicaram cargas hidráulicas de 20, 50 e  $80 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , também em modo intermitente. Existem referências de cargas hidráulicas aplicadas superiores aos valores por nós utilizados, nomeadamente os referidos por Xiao *et al.*, (2009) que utilizaram um leito piloto plantado com *Vetiveria zizanioides* e aplicaram cargas hidráulicas de 400 a  $1400 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Estes autores não referem o modo como a alimentação é efectuada.

### 3.4.2.1 Influência da temperatura no desempenho dos leitos

A temperatura do ar e no interior dos leitos, foi monitorizada diariamente, tal como descrito em 2.4. Para um mesmo ensaio ocorreram oscilações na temperatura até  $14^\circ\text{C}$ . A temperatura no solo não apresentou oscilações tão elevadas, muito provavelmente devido ao material de enchimentos dos leitos, a Leca ®NR 10/20. As temperaturas mínimas chegaram aos  $4^\circ\text{C}$ , no ar e no solo (Figura 68).



30 da T do ar (■) e no solo (▲), durante o período em que os ensaios foram

Este é um parâmetro ao qual são associados, frequentemente, variações nas eficiências de remoção de diversas substâncias, entre elas a MO e os compostos de azoto. Stefanakis e Tsihrantzis, (2009) constatarem que a remoção de MO (CQO e  $\text{CBO}_5$ ),  $\text{Nkj}$  e  $\text{N-NH}_4^+$  num efluente sintético urbano, em leitos com escoamento vertical e alimentação

intermitente (dois dias de alimentação seguidos de seis de repouso), foi favorecida pelo aumento de temperatura, atribuindo este efeito ao aumento da actividade microbiana e, no caso do azoto, também ao desenvolvimento das plantas e assimilação de azoto por parte destas.

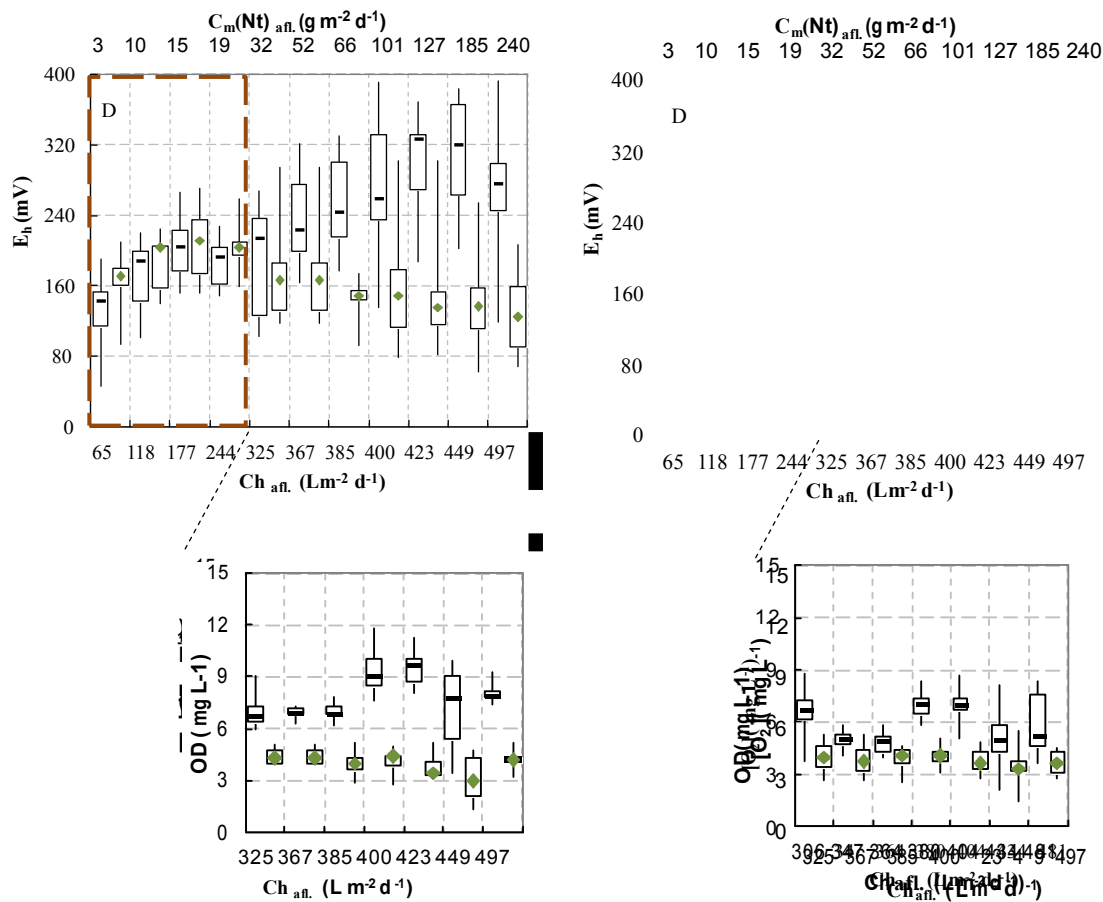
Também Prochaska *et al.*, (2007), num sistema piloto, plantado com *Phragmites australis*, alimentado com efluente sintético urbano, com escoamento vertical e em modo intermitente, obtiveram taxas de nitrificação mais elevadas no Verão, mas referem também a ocorrência de nitrificação quando temperaturas foram próximas de 7°C. De acordo com Cooper *et al.*, (1996) in Prochaska *et al.*, (2007) a nitrificação ocorre ainda quando a temperatura baixa a valores próximos de 4-5°C. As maiores eficiências de remoção de MO, observadas no Verão, por Prochaska *et al.*, (2007) foram atribuídas ao efeito da actividade microbiana e também à maior maturidade dos leitos. Nestes ensaios, não se notou influência directa sobre a remoção dos parâmetros avaliados, mas o crescimento da planta depende da temperatura, influenciando assim indirectamente o desempenho do sistema.

#### **3.4.2.2 Evolução de Eh, OD, CE e pH**

O potencial redox (Eh) é uma medida do potencial electroquímico ou da disponibilidade de electrões num sistema químico ou biológico. Como sabemos os electrões são essenciais em todas as reacções químicas, umas espécies perdem-nos e outras recebem-nos através de reacções denominadas de oxidação-redução. O oxidante preferencial em termos energéticos é o oxigénio (O<sub>2</sub>), seguido do nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>), hidróxido de ferro (Fe(OH)<sub>2</sub>), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (Vymazal e Kröpfelová, (2008); Richardson e Vepraskas, (2000); Dušek *et al.*, (2008)). Assim, em sistemas aeróbios, o oxigénio é o aceitador de electrões e um solo é considerado aeróbio para valores de  $+300 \leq Eh \leq +800$  mV embora e mais frequentemente se considere um solo aeróbio com valores de  $+400 \leq Eh \leq +700$  mV (Patrick e Mahapatra, 1968; Gambrell e Patrick, 1978; Reddy *et al.*, 1986) in Vymazal e Kröpfelová, (2008).

O Eh comportou-se de forma distinta em cada um dos leitos (Figura 69) indiciando que no interior destes leitos ocorreram diferentes reacções de oxidação/redução, o mesmo pode ser observado através da variação do oxigénio

dissolvido, cujos gráficos são apresentados em conjunto com o Eh (porque apenas se determinou o OD em alguns ensaios).



**Figura 69- Variação do Eh (todos e aios) nos leitos D e C; concentração de médias de 325 a 497  $\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$  no leito D e Ch médias de 306 a 481  $\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$  no leito C; e OD dos leitos D e C, alimentados em série de D para C.**

No leito D, o primeiro da série, o Eh apresentou dois comportamentos muito distintos. Nos ensaios efectuados com Ch de 65 a 244  $\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$  e  $C_m(\text{Nt})$  3 a 19  $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  (assinalados na Figura 69, D), o Eh do efluente era ligeiramente superior ao do afluente. Traduzindo um aumento das condições aeróbias no efluente e capacidade do leito, plantado com *Vetiveria zizanioides*, para repor o OD consumido para efectuar a oxidação do azoto amoniacal, entre outros. Os valores de OD não foram determinados experimentalmente, mas o facto do Eh ter aumentado indicia a existência de condições aeróbias.

Nos restantes ensaios, (Ch de 325 a 497  $\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) os valores de Eh diminuíram sempre no efluente, quando comparados com o afluente (valores com diferenças significativas ( $p < 0,05$ )). Também, o oxigénio dissolvido, que por coincidência só foi



determinado a partir do ensaio em que a  $C_m$  (Nt) aplicada foi de  $32 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e até final do trabalho, diminuiu bastante no interior do leito (Figura 69). O consumo de oxigénio provavelmente foi devido à oxidação do azoto amoniacal, cujas cargas aumentaram substancialmente. A concentração de azoto aumentou sucessivamente e numa gama muito ampla  $102 \pm 14 \leq [\text{Nt}] \leq 485 \pm 14 \text{ mg L}^{-1}$ . Os valores de OD na entrada do leito variaram de 3 a  $12 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  e na saída entre 3 e  $4,3 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

No segundo leito da série, o leito C (Figura 69, C) o Eh, em nenhum ensaios apresentou diferenças significativas entre a entrada e saída do leito ( $p > 0,05$ ). O OD diminuiu mantendo-se sempre em condições aeróbias em ambos os leitos.

A oxidação de azoto amoniacal a nitrato é um processo aeróbio no qual são produzidos iões  $\text{H}^+$  que dissolvidos na água residual contribuem para o abaixamento do seu pH ou seja consomem a alcalinidade presente. Como nestes ensaios se utilizou um efluente sintético preparado no laboratório, procedeu-se à adição de um tampão de hidrogenocarbonato de sódio por forma a evitar que pH descesse para valores tais, que não permitissem o desenvolvimento dos microrganismos nitrificantes. Os valores de pH, segundo Metcalf & Eddy, (2003) considerados óptimos para nitrificação estão compreendidos numa gama de 7,5 a 8,0. Na Figura 70 encontram-se apresentadas as variações de pH nos leitos D e C. Notou-se uma ligeira diminuição dos valores de pH, entre a entrada e saída de cada leito (não ocorreram alterações significativas nos valores de pH de entrada para a saída em cada ensaio ( $p > 0,05$ )). A não variação de pH foi essencialmente devida ao facto de o meio estar tamponado.

A gama de CE do afluente foi bastante ampla  $1,3 \leq \text{CE} \leq 11,3 \text{ dS m}^{-1}$ , devido ao aumento das  $[\text{NaHCO}_3]$  e de  $[\text{N-NH}_4^+]$  (Tabela 9 e Tabela 10) com um aumento muito acentuado nos últimos quatro ensaios (assinalados na Figura 70). A concentração de azoto amoniacal, nestes quatro ensaios no afluente do primeiro leito, apresentou uma variação bastante elevada, variou de  $245 \pm 22 \leq [\text{N-NH}_4^+] \leq 480 \pm 14 \text{ mg L}^{-1}$ . A CE à entrada e saída de cada um dos leitos praticamente não se alterou ( $p > 0,05$ ).

A CE é frequentemente associada à salinidade dos solos ou dos efluentes e um parâmetro que pode contribuir para o aumento do *stress* da biomassa vegetal das ZHA causando a diminuição do seu crescimento foliar. A *Vetiveria zizanioides*, conhecida pela sua capacidade de sobreviver em solos com elevada salinidade, é referida por

Truong *et al.*, (2002) como susceptível de diminuir a sua produtividade a partir de CE de  $8 \text{ dS m}^{-1}$ , embora se consiga adaptar e sobreviver em CE até  $47,5 \text{ dS m}^{-1}$

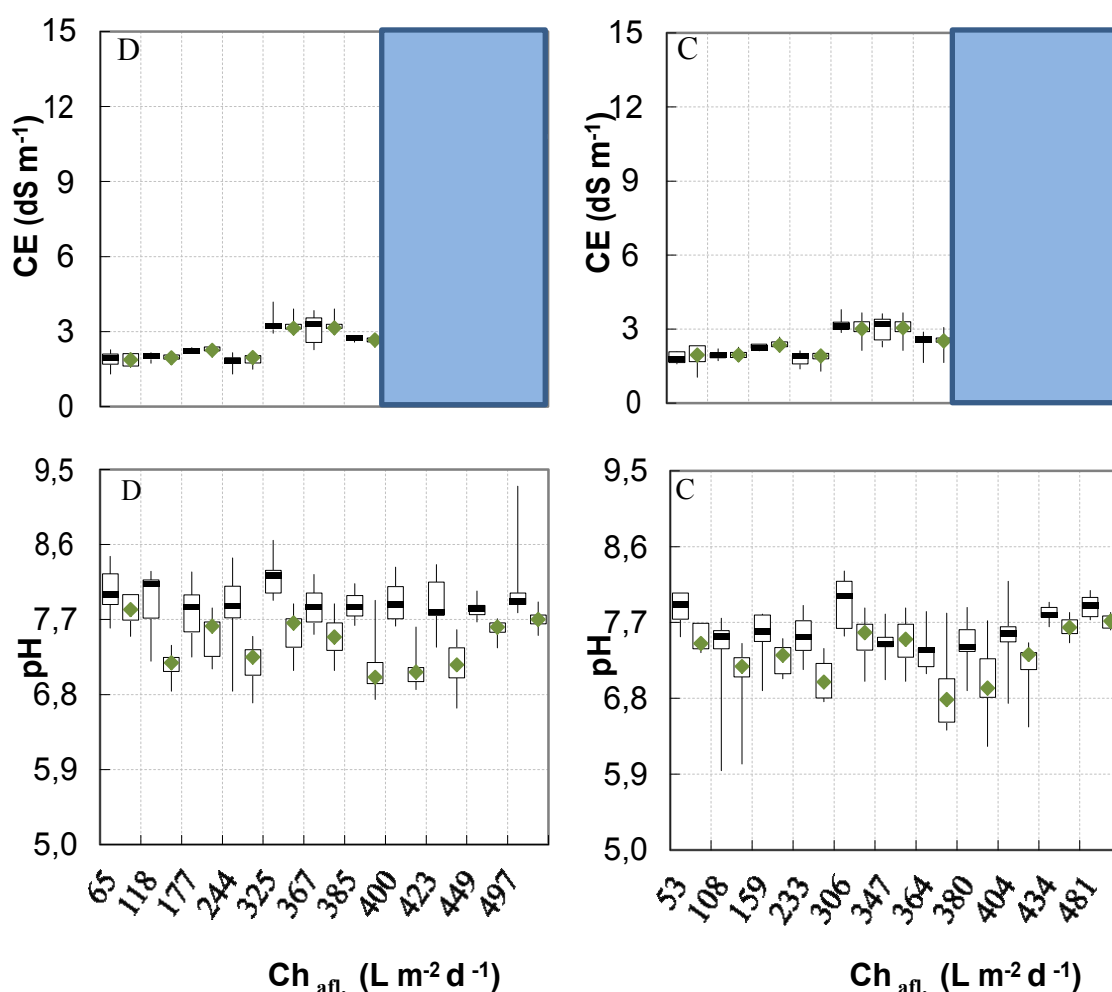


Figura 70- Influência da Ch na variável pH e CE, alimentados em série de D para C. Afluente (□) e efluente (◇) dos leitos D e C, alimentados com  $76 \leq [\text{NaHCO}_3] \leq 880 \text{ mg L}^{-1}$ .

Afluente (□) e efluente (◇) dos leitos D e C, alimentados com  $76 \leq [\text{NaHCO}_3] \leq 880 \text{ mg L}^{-1}$ .

A CE do afluente tratado na ZHA foi inferior aos valores referidos como críticos por Truong *et al.*, (2002), embora nos ensaios assinalados na Figura 70, tenha ultrapassado aqueles a partir dos quais o crescimento é inibido. O efeito da CE sobre o crescimento da planta será analisado no próximo ponto e para cada um dos leitos em pormenor.

### 3.4.2.3 Estudo da influência das condições operatórias sobre o crescimento e produção de biomassa vegetal

A monitorização dos leitos consistiu na medição da altura das plantas e inspecção visual das plantas (Figura 71) com o objectivo de detectar eventuais efeitos de toxicidade nas plantas, e sintomas de carência de micronutrientes. As plantas foram cortadas em três momentos distintos, antes de se iniciarem os ensaios, depois em Maio de 2007, e finalmente em Julho de 2008 e procedeu-se à marcação aleatória de cinco caules, em cada leito, cujo comprimento se seguiu ao longo dos ensaios, com medições quinzenais. Após o 1º corte apresentaram um crescimento de 2 a 3 cm d<sup>-1</sup> (Figura 71), quando a T<sub>ar</sub> variou de 26 ± 4 a 29 ± 6 °C e com bastante intensidade luminosa. A produção de biomassa foi determinada no final de um ano de ensaios por pesagem dos leitos, obtendo-se para a rizoesfera da *Vetiveria zizanioides* uma densidade de 830 kg m<sup>-3</sup> no leito D e 964 kg m<sup>-3</sup> no leito C. No leito D, o primeiro da série a produção de biomassa foliar seca média, no final de um ano, foi de 277 ± 15 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, quando as cargas de Nt variaram entre 3 e 19 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (11 a 70 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>). A incorporação de azoto na biomassa foliar vegetal (seca) foi de 3329 ± 365 kg N ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>. Após este período, as cargas de azoto variaram de 32 a 240 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (117 a 876 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) a produção de biomassa foi de 168 ± 11 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, e a incorporação de azoto na respectiva biomassa foi de 2008 ± 438 kg N ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>.

No leito C a altura máxima que as plantas atingiram foi relativamente superior à do leito D, praticamente durante o tempo todo em que estes ensaios se realizaram, com excepção dos quatro últimos ensaios em que começou apresentar alguns sinais de debilidade (Figura 72). A produção de biomassa foliar seca média foi de 347 ± 11 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, quando as cargas de Nt variaram entre 1 e 15 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (4 a 55 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) tendo sido a incorporação de azoto na biomassa foliar vegetal (seca) de 4161 ± 365 kg N ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>. Nos restantes ensaios, que decorreram de Setembro de 2008 a Fevereiro de 2009, as cargas de azoto variaram de 29 a 229 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (106 a 836 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>), a produção de biomassa foliar foi de 146 ± 18 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>. A incorporação de azoto na biomassa foliar vegetal (seca) foi de 1752 ± 840 kg N ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>.

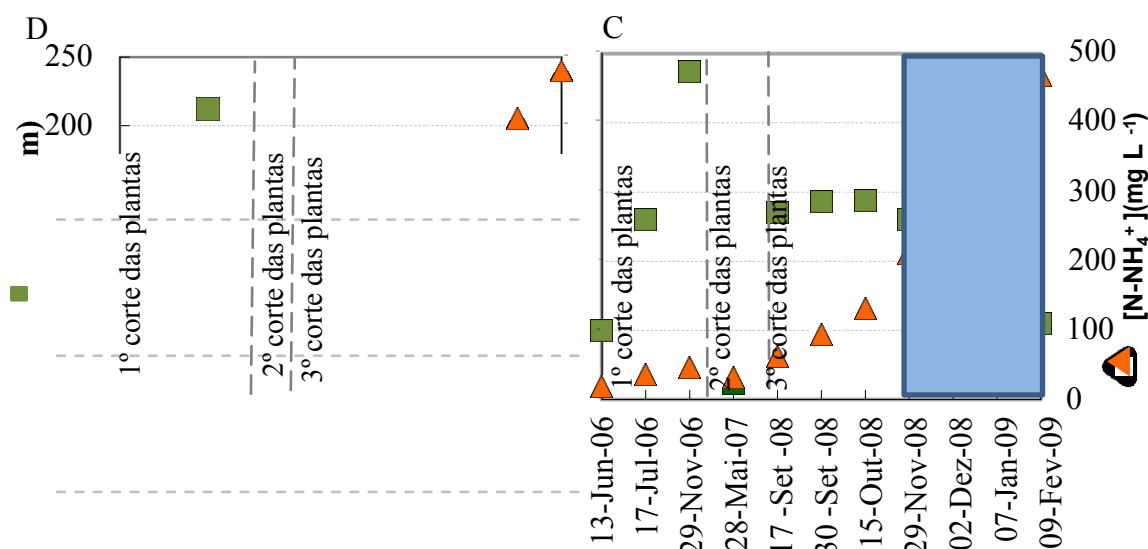


**Figura 71- Aspecto do crescimento das plantas dos leitos D e C, crescimento após o corte.**

O crescimento da biomassa vegetal dos dois leito foi distinta, no primeiro leito da série (D) a *Vetiveria zizanioides* atingiu uma altura máxima de  $212 \pm 0,2$  cm, quando a  $[N-NH_4^+] = 63 \pm 8$  mg L<sup>-1</sup> e a carga mássica de  $Nt = 10 \pm 0,7$  g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> ( $37 \pm 3$  t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>). O segundo leito (C), apresentou em geral, maior crescimento da biomassa foliar. A altura máxima que as plantas atingiram foi de  $240 \pm 0,2$  cm, quando a  $[N-NH_4^+] = 46 \pm 8$  mg L<sup>-1</sup>, e a carga mássica de  $Nt = 8 \pm 0,4$  g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> ( $29 \pm 1$  t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) (Figura 72).

Após o 3º corte, a altura das plantas do leito D manteve-se praticamente constante, tendo atingido um valor de  $140 \pm 0,3$  cm. Durante estes ensaios a concentração de azoto amoniacal foi de  $97 \pm 16 \leq [N-NH_4^+] \leq 480 \pm 14$  mg L<sup>-1</sup> e a carga de azoto total foi de  $15 \pm 2,6 \leq Nt \leq 240 \pm 9$  g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> ( $55 \pm 9 \leq Nt \leq 876 \pm 33$  t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>). Podemos dizer que a altura da biomassa foliar da *Vetiveria zizanioides*, não sofreu variações, apesar de as Ch e cargas mássicas terem variado, e também a CE atingiu valores de 11,34 dS m<sup>-1</sup> (Figura 70 e Figura 72).

A *Vetiveria zizanioides* do leito C, após o 3º corte e no início dos ensaios apresentava uma altura de  $135 \pm 0,3$  cm, cresceu até atingir um valor de  $144 \pm 0,2$  cm, a partir da qual começou a perder turgescência, as folhas começaram a enrolar, ficaram muito amarelas tendo inclusive sido bastante difícil efectuar a sua medição, acabaram por morrer (Figura 72). No segundo leito da série começaram-se a sentir sinais de toxicidade nas plantas quando a  $[N-NH_4^+] = 211 \pm 20$  mg L<sup>-1</sup>, a  $C_m(Nt)$  de  $85 \pm 24$  g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> ( $310 \pm 11$  t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) e  $CE = 4,3 \pm 0,8$  dS m<sup>-1</sup>. A morte da *Vetiveria zizanioides* (Figura 72 e Figura 73, Fev. 09) ocorreu quando  $[N-NH_4^+] = 468 \pm 21$  mg L<sup>-1</sup>,  $C_m(Nt)$  aplicadas de  $229 \pm 9$  g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> ( $836 \pm 33$  t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) e a  $CE = 10,7 \pm 2$  dS m<sup>-1</sup>.



**Figura 72-** Variação da altura das plantas( ■ ) nos leitos D e C e das concentrações de azoto amoniacal ( ▲ ) aplicadas ao leito D e C. Os leitos foram alimentados em série e de D para C.

O crescimento e a produção de biomassa vegetal da *Vetiveria zizanioides* foram favorecidos por concentrações de azoto amoniacal até  $97 \pm 16 \text{ mg L}^{-1}$  e Ch até  $325 \pm 13 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (leito D).

A altura e produção de biomassa foliar, no segundo leito foi sempre superior à do primeiro leito, com excepção para os quatro últimos ensaios em que se notaram efeitos de toxicidade e as plantas morreram, apesar das concentrações de azoto amoniacal também serem inferiores às aplicadas ao leito D, sem que lhe tenham provocado a morte.

A *Vetiveria zizanioides* é referida como bastante resistente a temperaturas até  $-10^\circ\text{C}$ , muito inferiores ao valor mínimo ( $4^\circ\text{C}$ ) medido durante todo o período em que se realizaram estes ensaios. Pelo que a estagnação no crescimento da planta, observada na altura em que as temperaturas foram menores (Novembro de 2008 a Janeiro de 2009) foram devidas a outros factores que não temperatura.

O cálcio é um elemento que tem um papel extremamente importante na constituição dos tecidos vegetais e permite um melhor desenvolvimento das plantas, e os sintomas de deficiência de cálcio incluem a necrose e encurvamento das folhas (Taiz e Zeiger, 2002), idênticos aos observados na *Vetiveria zizanioides* do leito C. A sua assimilação diminui devido à interacção com outros iões, precipitação ou a força iónica da solução que reduz a actividade do cálcio.

A presença de azoto amoniacal, em determinadas concentrações, pode contribuir para a inibição da assimilação do cálcio, potássio e magnésio e aumentar a assimilação de fosfato e sulfato (Britto e Kronzucker, 2002), depende contudo da espécie de plantas e do teor em azoto amoniacal.

Em ensaios efectuado com *Salvinia natans*, com concentrações de  $\text{NH}_4^+$  de 0,25 mM a 15 mM (3,5 a 210  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ ) Jampeetong e Brix, (2009) constataram que o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{K}^+$  nas raízes, tendem a diminuir com o aumento da concentração de azoto amoniacal, mas o mesmo não foi tão óbvio para as folhas. Dan e Brix, (2009) em ensaio efectuados com *Sesbania sesban*, alimentaram as plantas com soluções de azoto amoniacal e nítrico, de iguais concentrações em azoto, e verificaram que quando alimentadas com azoto nítrico, tanto as raízes como as folham das plantas apresentam maiores teores em  $\text{Ca}^{2+}$ .

Existe algum *deficit* de informação relativamente aos efeitos do azoto amoniacal, sobre a assimilação de cálcio e a sua distribuição pelas folhas e raízes da *Vetiveria zizanioides*, pois como já vimos estes efeitos dependem da espécie de planta.

No que concerne aos efeitos da salinidade sobre a assimilação de cálcio Edelstein *et al.*, (2009) observaram que os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presentes nas folhas da *Vetiveria zizanioides* não foram afectados por salinidades até 6  $\text{dS m}^{-1}$ . Nestes ensaios a CE atingiu valores  $11 \pm 0,5 \text{ dS m}^{-1}$  e pode ter interferido com a assimilação destes iões dado que as plantas do primeiro leito (leito D), também foram sujeitas a CE ligeiramente superior e não morrem.

Deifel *et al.*, (2006) referiram que se a quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  for suficiente o excesso de  $\text{Na}^+$  (presente em soluções de CE de 1,4 a 38  $\text{dS m}^{-1}$ ) não impede a sua assimilação, nos ensaios que efectuaram mantiveram a CAR (razão de actividade de cálcio)  $>0,035$ .

A CAR foi determinada (Tabela 10), tiveram-se em conta os teores em cálcio, sódio e magnésio provenientes da água da torneira, o valor de CAR diminuía à medida que a CE aumentava, mas sempre superior ao recomendado por Kopittke e Menzies, (2005), não parece que a sua assimilação tenha sido inibida.

Nos quatro últimos ensaios (assinalados na Figura 72, C) as plantas do leito C apresentaram maior perda de vitalidade e morreram. Admitindo que parte do  $\text{Ca}^{2+}$  do afluente foi assimilado pelas plantas presentes no primeiro leito, torna-se insuficiente para as plantas do leito C, podendo ser este um dos motivos da sua morte. Estes factos

necessitam, em trabalhos futuros, de serem confirmados através de determinação de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  nas folhas e raízes plantas. Os sintomas devido ao *deficit* de cálcio, por vezes, são confundidos com toxicidade causada pelo excesso de azoto amoniacal, mas acrescido do encurvamento das folhas, tal como aconteceu com as plantas do leito C (Taiz e Zeiger, 2002).

A presença de  $\text{Na}^+$  e ou  $\text{Cl}^-$  podem alterar o equilíbrio osmótico no interior das células das plantas ou impedir a assimilação de  $\text{K}^+$  pelas células, principalmente quando a concentração de  $\text{Na}^+$  é muito mais elevada que o  $\text{K}^+$  (Jampeetong e Brix, 2009a). A quantidade de  $\text{K}^+$  presente neste efluente sintético provinha do meio mineral e foi em todos os ensaios de  $9,9 \text{ mg L}^{-1}$ , muito inferior ao  $\text{Na}^+$  ( $120$  a  $340 \text{ mg L}^{-1}$ ), a sua assimilação pode ter sido deficitária.

Alguns dos minerais presentes no efluente sintético e necessários ao equilíbrio osmótico das células das plantas podem ter sido assimilados pela planta no primeiro leito, havendo falta no segundo, o que lhe provocou a morte. Tudo isto são hipótese que deverão ser avaliadas em trabalhos futuros, na tentativa de perceber o porque da morte das plantas do segundo leito da série.

A *Vetiveria zizanioides* tem sido objecto de alguns estudos para verificar a sua resistência a condições de salinidade extrema, pois durante muitos anos foi utilizada na Indonésia e considerada extremamente resistente a solos salinos. Deifel *et al.*, (2006), avaliaram o crescimento de oito plantas diferentes, entre elas a *Vetiveria zizanioides*, em condições de salinidade crescente. A CE variou entre  $1,4$  e  $38 \text{ dS m}^{-1}$  (concentrações de  $1,6 \leq [\text{Cl}^-] \leq 13,9 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,9 \leq [\text{Na}^+] \leq 9 \text{ g L}^{-1}$ ) e constataram que a tolerância desta planta à salinidade era inferior ao referido na literatura. A *Vetiveria zizanioides*, contrariamente a outras plantas utilizadas, não possui capacidade para acumular solutos inorgânicos, nomeadamente o  $\text{Na}^+$  de modo a proceder ao ajuste da pressão osmótica no interior das células, excluindo-o a  $\text{CE} \leq 20 \text{ dS m}^{-1}$  e quando a CE é superior a este valor tende a reter o  $\text{Na}^+$  na raiz, o que lhe causa a morte, não sendo então este um dos motivos de morte das plantas do leito C, pois a CE foi sempre inferior a  $20 \text{ dS m}^{-1}$ .

O tempo de contacto entre a solução tóxica (salina) e as plantas é um *item* a ser tido em atenção, mas nos ensaios onde ocorreu a morte das plantas (leito C), o tempo de contacto entre o efluente e as plantas foi de  $30$  a  $40 \text{ min}$ , o Eh foi sempre positivo, estiveram sempre condições aeróbias, pelo que a conjugação dos parâmetros aos quais

Klomjek e Nitisoravut,(2005) atribuíram a morte da *Vetiveria zizanioides* não se verificou. As gamas de CE possíveis de serem aplicadas dependem da espécie utilizada e da presença de outras substâncias no efluente. Assim, Sooknah e Wilke (2004), para a *Eichhornia crassipes* referiram como valores limitantes de 2,510 dS m<sup>-1</sup> e 130 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente para a CE e azoto amoniacal, muito inferiores referidos na literatura e também aos que nós utilizámos para a *Vetiveria zizanioides*.



**Figura 73-** Imagens dos leitos D e C em vários momentos, ao longo da realização dos ensaios, alimentados em série de D para C.



### 3.4.2.4 Transformação dos compostos de azoto

Neste ponto são discutidos os resultados obtidos referentes à variação das várias formas azotadas, nomeadamente o azoto amoniacal, que foi a principal forma de azoto utilizada, o nitrato e o nitrito. O efluente foi preparado com sais de sulfato e de cloreto de amónio. O nitrato presente no afluente teve a sua origem em reacções de nitrificação que ocorreram no reservatório principal de alimentação. A concentração de nitrato na água da torneira foi inferior a  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e a de nitrito nunca excedeu os  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . A presença de nitrito deveu-se à oxidação incompleta do azoto amoniacal (Figura 74). São apresentados em pontos separados, as variações de azoto amoniacal, nitrato e nitrito para cada um dos leitos D e C. As  $C_m$  (Nt) variaram de  $3 \pm 1$  a  $240 \pm 9 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , no leito D (o primeiro leito da série), e no leito C foi de  $1 \pm 1$  a  $229 \pm 9 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

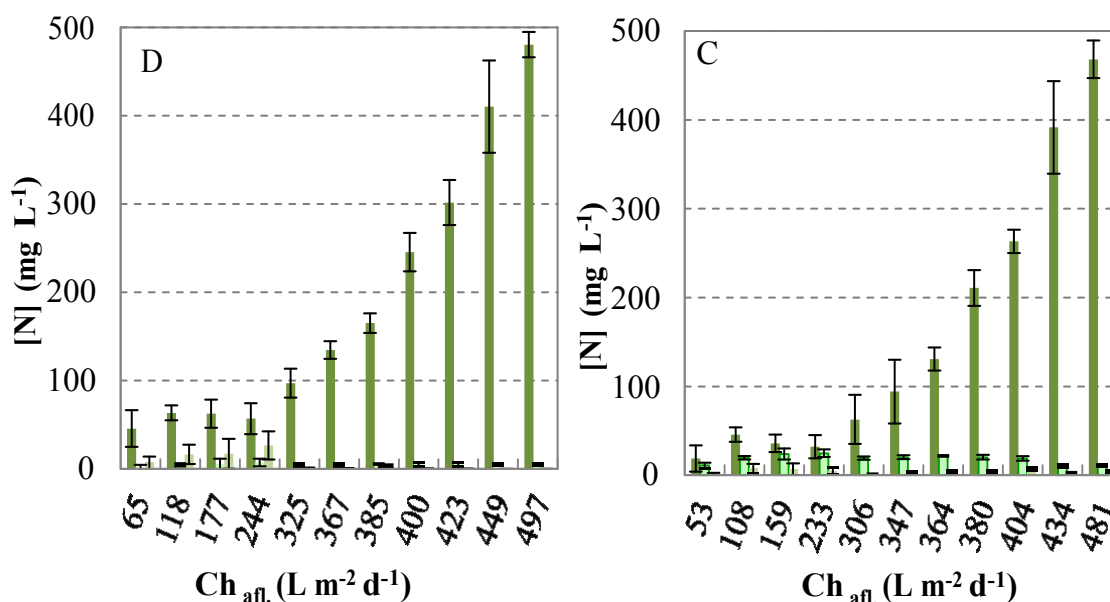


Figura 74- Variação das concentrações médias (média±desvio padrão) de azoto amoniacal, nitrato e nitrito no afluente que alimentou cada um dos leitos D e C, (alimentados em série de D para C) versus Ch.

#### 3.4.2.4.1 Primeiro leito da série (Leito D)

O ião amónio era proveniente de dois sais e a proporção em que cada um deles foi utilizado (Tabela 10) manteve-se praticamente constante durante todo o período experimental. O teor de azoto amoniacal variou de  $46 \pm 21 \leq [\text{N-NH}_4^+] \leq 480 \pm 14 \text{ mg L}^{-1}$ , e em muitos ensaios, foi superior aos valores referidos por alguns autores, como capaz de causar sinais de toxicidade na *Vetiveria zizanioides*. Liao *et al.*, (2003) consideraram que em efluente de suinicultura o limite de concentração de azoto amoniacal a aplicar seria de

130 mg L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>3</sub>, mas Lin *et al.*, (2003) efectuaram alguns ensaios com lixiviado e verificaram que efluentes com concentrações de azoto amoniacal de 383 mg L<sup>-1</sup> não afectavam o crescimento da planta. Apesar das concentrações elevadas de azoto amoniacal aplicadas a este leito não se observaram sinais de toxicidade nas plantas. Como consequência da variação de caudal e por vezes também da concentração, a C<sub>m</sub> de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> variou de  $3 \pm 1,1 \leq \text{N-NH}_4^+ \leq 238 \pm 9,1 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

O N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foi removido em todos os ensaios, o leito apresentou uma capacidade de remoção até um valor máximo de 16 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> ([N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]=18 mM; C<sub>m</sub>(Nt) foi de 101 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). Para C<sub>m</sub>(Nt) aplicadas superiores a este valor o leito perdeu eficiência (Figura 75 (a)), tendo até este ensaio ocorrido a sua remoção de acordo com uma cinética de primeira. Nos ensaios seguintes, e até ao final, verificou-se uma inibição na quantidade de azoto amoniacal removida, embora as cargas de azoto amoniacal e total aplicadas tenham continuado a aumentar.

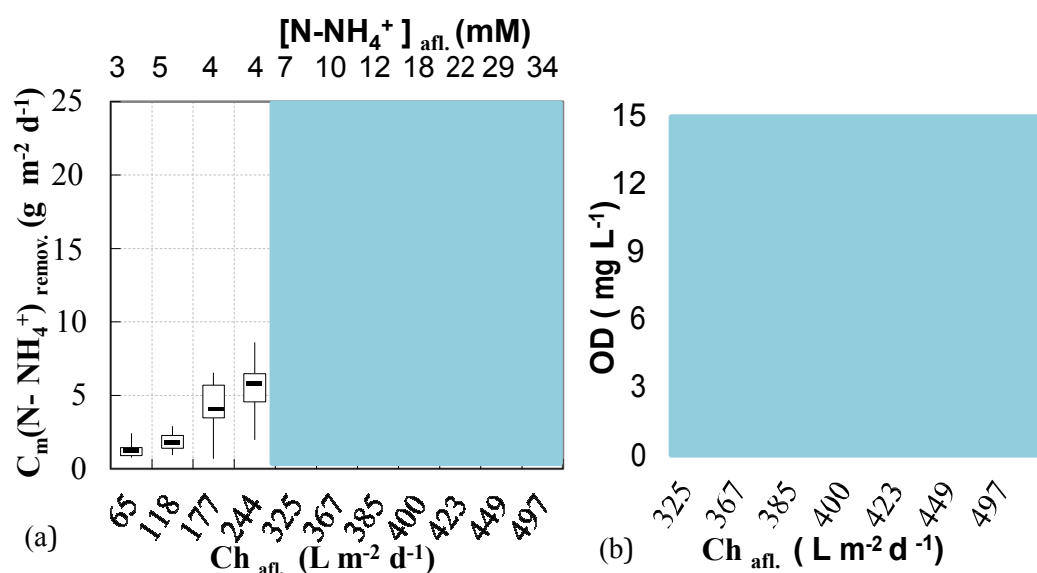


Figura 75- Influência da carga hidráulica e da concentração de azoto amoniacal removida (a); Variação de OD dissolvida (b) efectuado com Ch de 325 a 497 L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (b).

8 azoto amoniacal sobre a carga de  
ente ( ) e efluente ( ), nos ensaios

A partir do ensaio em que se obteve um máximo de remoção (C<sub>m</sub>(Nt) = 101 ± 8 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), o tipo de cinética alterou-se e a remoção de azoto amoniacal passou a ocorrer de acordo com uma cinética de Haldane / Andrews. Este tipo de inibição pode ser causada pelo excesso de substrato, neste caso o azoto amoniacal (Grady *et al.*, (1999); Reddy e DeLaune, (2008)), que pode interferir com o crescimento microbiano, alterando a sua cinética e crescimento, ou com a actividade das plantas.

A oxidação do azoto amoniacal depende, entre outros factores, do teor em oxigénio dissolvido (OD), por vezes considerado como reagente limitante. Nos ensaios, em que foi determinado (Figura 75 (b)), tanto o afluente como o efluente, apresentaram valores  $OD \geq 1,3 \text{ mg L}^{-1}$ , nunca se verificaram condições de anaerobiose.

Da oxidação do azoto amoniacal forma-se o nitrito e o nitrato. A carga de nitrato aumentou da entrada para a saída do leito, tendo assim ocorrido nitrificação, as cargas médias de nitrato produzidas variaram até  $6 \pm 2 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Figura 76) podemos observar as cargas de nitrato presentes no afluente que alimentou este leito e também o acréscimo de cargas devido à nitrificação que ocorreu no interior do leito.

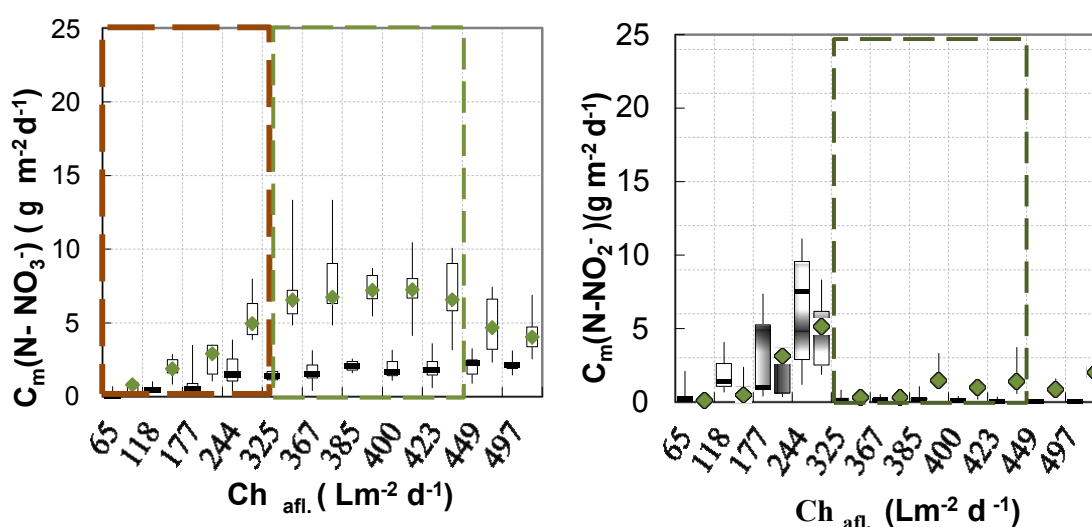


Figura 76- Variação das cargas de nitrato e nitrito no leito D, alimentado de D para C.

afluente ( ) e efluente (◆) no leito D,

As  $C_m$  de  $N_t$  e  $N-NH_4^+$  aplicadas aumentaram e ocorreu sempre a sua remoção, mas a carga de nitrato produzida não foi proporcional às cargas de azoto amoniacal e total removidas. Nos quatro primeiros ensaios, efectuados com carga média de azoto total entre 3 e  $19 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Figura 76 (orange box)), a formação de nitrato foi proporcional à carga de azoto amoniacal removido. Nos ensaios efectuados com  $Ch$  a variar de 325 a  $423 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  ( $C_m$  de azoto total de  $32 \leq N_t \leq 127 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ;  $7 \leq [N-NH_4^+] \leq 22 \text{ mM}$ ), as cargas de nitrato no efluente permaneceram praticamente constantes (Figura 76 (green box)) e a rondar os  $7 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . A  $C_m$  de  $N-NH_4^+$  oxidada foi bastante superior à carga de nitrato e nitrito que permaneceram no efluente. A ocorrência da desnitrificação em simultâneo com a nitrificação é um processo a considerar, apesar de ser um efluente sintético sem fonte de carbono adicionada.

Não foram determinadas outros compostos de azoto, com possibilidade de se formarem durante a oxidação de azoto amoniacal nomeadamente a hidroxilamina, o óxido nítrico, etc., pelo que temos alguma dificuldade em avaliar com precisão os mecanismos envolvidos na remoção de azoto amoniacal e os seus efeitos sobre a quantidade de nitrato e nitrito presente no efluente, em cada um dos ensaios efectuados. A extensão das reacções de oxidação/redução em que os compostos de azoto estão envolvidos depende dos valores de Eh existentes no meio.

Nos quatro primeiros ensaios ((Figura 76 (□) e Figura 69 (□) (D)), ocorreu acréscimo, ainda que ligeiro de potencial redox no efluente no leito e a oxidação de azoto amoniacal originou um aumento nas cargas de nitrato produzidas, indiciando que a oxidação aeróbia ocorreu. O nitrito que se encontrava no afluente ( $C_m(N-NO_2^-) \leq 6 \pm 4 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) foi convertido a nitrato (Figura 76) e não interferiu com a oxidação de azoto amoniacal, contrariamente ao verificado nos ensaios efectuados com efluente de suinicultura, provavelmente porque o Eh no efluente sintético foi mais elevado, havendo maior disponibilidade de OD, permitindo rapidamente a sua conversão a nitrato.

Quando a Ch foi de  $325 \text{ Lm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e  $C_m(Nt)$  de  $32 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e até final dos ensaios, a carga de nitrato no efluente não foi proporcional à quantidade de azoto amoniacal removido, sugerindo a ocorrência de desnitrificação ou outro processo através do qual o nitrato produzido foi removido do efluente. Em alguns destes ensaios a carga de nitrito apresentou um ligeiro aumento no efluente (Figura 76), eventualmente porque o TRH foi bastante pequeno dificultando a sua conversão a nitrato. O Eh e OD potencial diminuíram no efluente, mas o leito apresentou sempre condições de aeróbiose, pelo que o aumento do teor em nitrito não se deveu a limitação de OD.

A oxidação do azoto amoniacal a nitrato (nitrificação) dá-se em duas etapas distintas, a primeira das quais pode ser efectuada através de reacções sequenciais, que podem ser interrompidas se ocorrer limitação de oxigénio e não ocorre a produção de nitrato. Assim, dado que a  $C_m(N-NH_4^+)$  removida, nos cinco ensaios assinalados na Figura 76 (□), foi de  $N-NH_4^+ \leq 16 \pm 3,8 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , bastante superior à de  $N-NO_3^-$  presente no efluente ( $4,8 \pm 2,2 \leq N-NO_3^- \leq 5,7 \pm 2,0$ ) é conveniente avaliar o que ocorreu durante o processo, de modo a perceber os mecanismos associados com a oxidação do azoto amoniacal.

A produção de óxido nitroso não foi monitorizada mas, apesar de ter ocorrido depleção nos teores de OD, nunca se observaram condições anaeróbias no efluente, pelo que a prossecução de remoção de azoto amoniacal por esta via é pouco provável, para se confirmar a sua ocorrência era necessário termos monitorizado a quantidade de  $N_2O$  produzido. Também a oxidação anaeróbia de azoto amoniacal foi pouco provável, dado que os teores de nitrato no efluente foram muito superiores aos que se obteriam caso ocorresse este processo. A outra alternativa, mais viável, parece ser a ocorrência de nitrificação seguida de desnitrificação.

Zhou *et al.*, (2009) estudaram algumas transformações dos compostos de azoto, num sistema com escoamento vertical, em condições de, e sem alagamento do leito, e verificaram (no sistema não alagado) que a remoção de azoto amoniacal se devia à ocorrência de nitrificação seguida de desnitrificação, em condições consideradas anóxicas, com valores  $79 \leq Eh \leq 341$  mV. Kadlec e Wallace, (2008) referem a possibilidade de ocorrência de desnitrificação, se o potencial redox estiver compreendido entre 100 e 350 mV e, utilizando como fonte de carbono a MO presente no afluente ou a proveniente do decaimento da biomassa vegetal ou ainda exsudados das raízes das plantas, onde se incluem açúcares, aminoácidos, e vitaminas. Nestes ensaios que estamos a analisar, o Eh no afluente foi de  $193 \pm 61 \leq Eh \leq 272 \pm 74$  mV tendo ocorrido depleção em todos os ensaios, sendo no efluente de  $173 \pm 55 \leq Eh \leq 130 \pm 47$  mV. Atendendo à variação de Eh podemos referir que a nitrificação e desnitrificação em simultâneo foram os principais processos através dos quais o azoto amoniacal foi removido.

Os ensaios que estão a ser estudados foram efectuados com efluente sintético, sem MO adicionada. Existe alguma controvérsia quanto à quantidade de carbono necessária para que ocorra a desnitrificação. As plantas desempenham um papel importante, eventualmente pela produção, não só de exsudados pelo seu sistema radicular, que contribuíram com a produção de carbono para o processo, mas tal como já referimos, através da produção de enzimas que catalisaram as reacções. É na rizoesfera que existem zonas com diferentes estados de oxigenação onde estas reacções se podem efectuar.

#### 3.4.2.4.2 Segundo leito da série (Leito C)

O segundo leito da série (C) foi alimentando com o efluente previamente nitrificado, proveniente do leito D. Devido à evapotranspiração o caudal aplicado a este leito diminuiu, tendo como consequência menores Ch aplicadas no afluente ao leito C. A concentração de azoto amoniacal variou de  $19 \pm 15 \leq [\text{N-NH}_4^+] \leq 468 \pm 21 \text{ mg L}^{-1}$ , apesar de inferior à afluente ao leito D, o primeiro leito da série, ainda assim era bastante elevada e susceptível poder causar efeitos tóxicos na biomassa vegetal. A carga mássica de azoto amoniacal foi de  $1 \pm 1 \leq \text{N-NH}_4^+ \leq 224 \pm 11 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e ocorreu oxidação de azoto amoniacal em todos os ensaios (Figura 77) a carga máxima de azoto amoniacal removida foi de  $13 \pm 4 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

A oxidação de azoto amoniacal foi proporcional ao aumento da Ch e da  $C_m(\text{Nt})$  e  $[\text{N-NH}_4^+]$  até que esta atingiu o valor de 18 mM, tal como aconteceu no leito D. Após este ensaio, embora as cargas de azoto amoniacal e total aplicadas tivessem continuado a aumentar, a sua remoção diminuiu, tendo ocorrido inibição de remoção. A remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  ocorreu de acordo com uma cinética de primeira ordem até ao ensaio em que a  $[\text{N-NH}_4^+]=18 \text{ mM}$ , após o que seguiu uma cinética de Haldane/ Andrews. Parece agora evidente, que a alteração do tipo de cinética ocorreu devido às concentrações elevadas de azoto amoniacal, dado que ocorreu nos dois leitos, para a mesma concentração de azoto amoniacal (18 mM) ( Figura 77). A biomassa foliar, deste leito a partir do ensaio em que a  $[\text{N-NH}_4^+]=18 \text{ mM}$ , apresentou graves sinais de toxicidade (Figura 72, C), perda de tonicidade, praticamente morreu (como já foi discutido), não se podendo atribuir estes efeitos exclusivamente ao azoto amoniacal, mas a um conjunto de factores entre os quais se encontra o azoto.

O oxigénio dissolvido, só foi determinado a partir do ensaio em que a Ch foi de  $306 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , apesar de ter diminuído no efluente, nunca se estabeleceram condições de anaerobiose (Figura 77 b), não sendo o oxigénio limitante para a oxidação do azoto amoniacal.

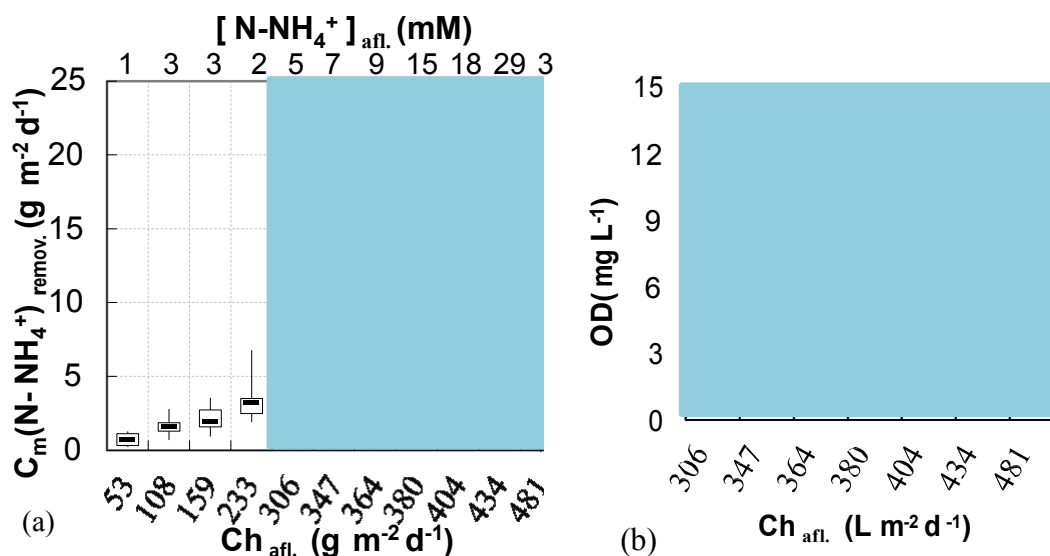


Figura 77- Influência da carga hidráulica e da concentração de azoto amoniacal removida (a); Variação de OD dissolvida (b) efectuado com Ch de 306 a 481  $L\ m^{-2}\ d^{-1}$  (b).

Como resultado da oxidação do azoto amoniacal ocorreu a nitrificação (Figura 78). Neste leito o afluente já se encontrava parcialmente nitrificado, a carga de nitrato aumentou em todos os ensaios como resultado da oxidação do azoto amoniacal, tendo a carga de nitrato no afluente atingido  $13 \pm 1\ g\ m^{-2}\ d^{-1}$ . No entanto, como o afluente já estava parcialmente nitrificado, a quantidade de nitrato produzida foi de  $5 \pm 2\ g\ m^{-2}\ d^{-1}$ . O azoto amoniacal oxidado não foi equivalente às cargas de nitrito e nitrato que se formaram, assim existiram outros processos que conduziram à remoção do azoto amoniacal do efluente, nomeadamente a sua assimilação pela biomassa vegetal.

A carga de nitrito afluente diminuiu em todos os ensaios (Figura 78). A sua remoção pode passar pela redução a nitrato ou, a óxido nitroso caso haja limitação de oxigénio (Reddy e DeLaune, 2008), ou ainda reação com o azoto amoniacal em condições anaeróbias. Como o afluente do leito nunca apresentou condições de anaerobiose o mecanismo mais provável para a remoção do nitrito é o que envolve a sua conversão a nitrato.

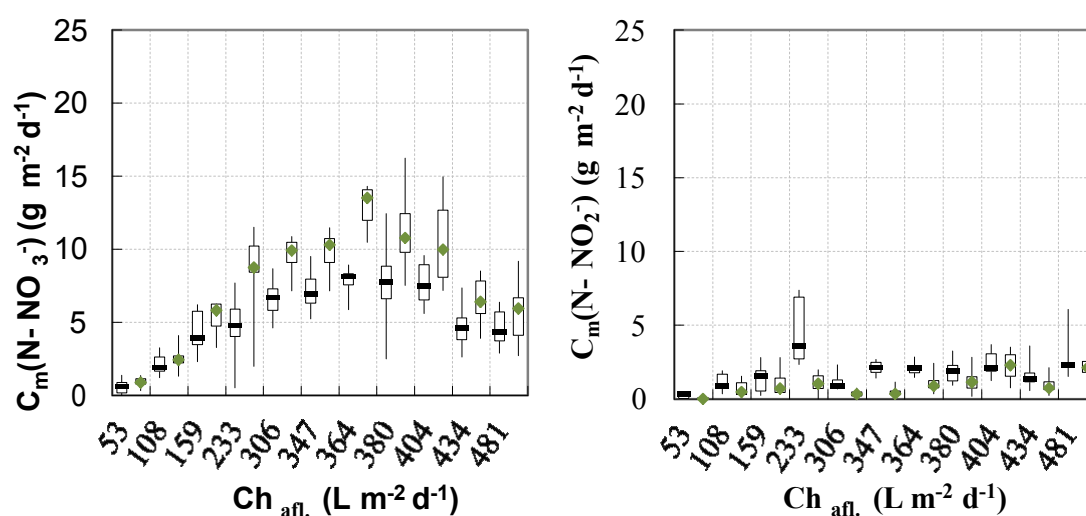


Figura 78- Influência da carga hidráulica sobre a variação de carga de nitrato e nitrito no afluente

O modo como o Nt foi removido, em ambos os leitos, foi avaliado e segue exactamente o mesmo comportamento que o  $\text{N-NH}_4^+$ , de acordo com uma cinética de primeira ordem, após o que ocorreu uma inibição de remoção, e portanto temos uma cinética de Haldane (Figura 79). A concentração de azoto amoniacal em que se observou a alteração do tipo de cinética foi de 18 mM, nos dois leitos. A estas concentrações correspondem  $C_m$  (Nt) removidas no leito D de  $10 \pm 3 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e no leito C de  $12 \pm 5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . A concentração do substrato foi o factor fundamental para a alteração do tipo de cinética de remoção.

O aumento do caudal aplicado, a presença das plantas de extenso sistema radicular e o tipo de material de enchimento da ZHA contribuíram para que, apesar do aumento de cargas de azoto aplicadas, os leitos estivessem sempre em condições aeróbias e ocorresse a oxidação do azoto amoniacal. Todos estes ensaios foram efectuados com TRH de 5 h 20 min a 35 min (valores médios), muitíssimo inferiores aos TRH normalmente associado com a remoção de nitrato, sendo bastante importante, em trabalhos futuros, avaliar com exactidão o papel das plantas e a ocorrência de remoção de azoto amoniacal com TRH tão baixo, ou Ch até  $497 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .



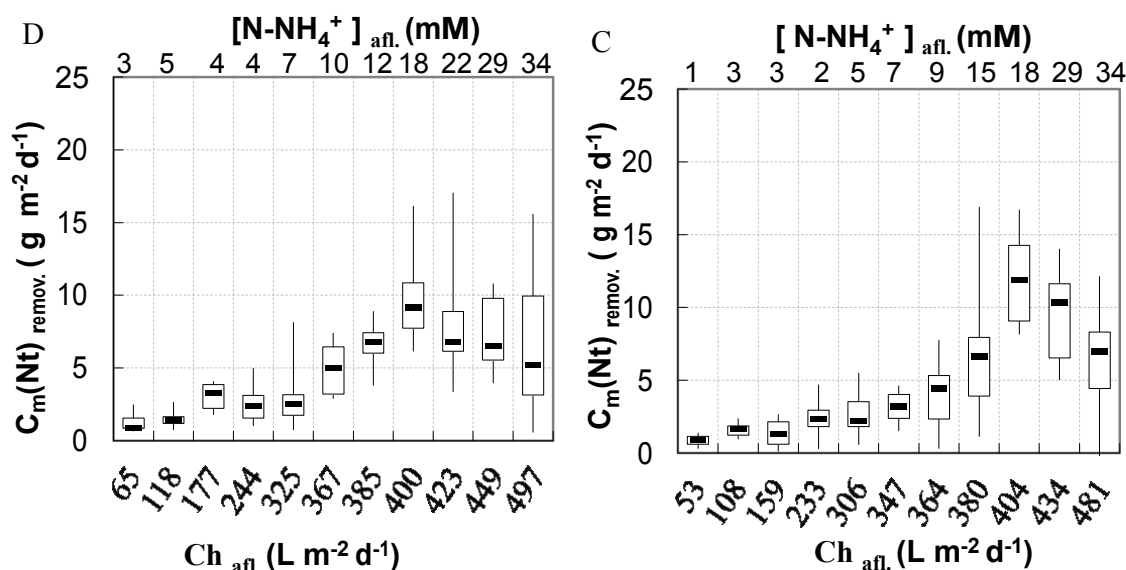


Figura 79- Estudo da influência da carga hidráulica e mássica de azoto na remoção de azoto total, no leito D, alimentado em série de D para C.

### 3.4.2.5 Conclusões

Através deste estudo foi possível confirmar a possibilidade de tratar efluentes com elevadas concentrações de azoto amoniacal e CE até  $11\ dS\ m^{-1}$  em leitos de escoamento vertical plantado com *Vetiveria zizanioides*. As concentrações de azoto aplicadas foram bastante elevadas, tendo atingidos  $479\ m\ L^{-1}\ N-NH_4^+$  (34 mM), sem causar morte nas plantas do primeiro leito da série (D). No leito C, alimentado com o efluente proveniente do leito D e previamente nitrificado, as plantas apresentaram sinais de toxicidade com perda de tonicidade e rigidez das folhas, acabando por secar eventualmente devido a *deficit* de aporte de cálcio no afluente do segundo leito.

A cinética de remoção de azoto total e amoniacal foi alterada pela presença de concentrações de azoto amoniacal superiores a 18 mM. Assim, até concentrações de 18 mM a remoção processou-se de acordo com uma cinética de primeira ordem, após o que se alterou e passou a cinética de Haldane /Andrews. A alteração do tipo de cinética de remoção parece depender da concentração de azoto amoniacal (18mM) e do tempo de contacto do efluente com a ZHA, neste caso cerca de 40 min em cada um dos leitos.

O oxigénio não foi um reagente limitante para a oxidação do azoto amoniacal, dado que os valores de Eh, ou os de OD medidos permitiram-nos concluir que o tanto o afluente como o efluente se encontravam sempre em condições aeróbias.

No leito D removeram-se cargas de  $\text{N-NH}_4^+$  e Nt até de  $16 \pm 4$  e  $10 \pm 3 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , quando as cargas aplicadas foram até  $99 \pm 9 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$  e de  $101 \pm 8 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de Nt. A nitrificação ocorreu em todos os ensaios efectuados, os valores de nitrato presentes no efluente variaram de 0,  $6 \pm 0,5$  a  $6 \pm 2 \text{ g m}^{-1}$ . No leito C removeram-se cargas de  $\text{N-NH}_4^+$  e Nt até de  $13 \pm 5$  e  $12 \pm 5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , quando as cargas aplicadas de  $\text{N-NH}_4^+$  foram até  $106 \pm 4 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e as cargas de Nt de  $115 \pm 6 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . A nitrificação ocorreu em todos os ensaios efectuados, os valores de nitrato presentes no efluente variaram de 0,  $5 \pm 0,2$  a  $5,2 \pm 1,5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , provando que a presença de nitrato no inibe a oxidação do  $\text{N-NH}_4^+$ .

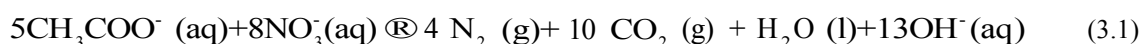
Os resultados obtidos apontam para a ocorrência em simultâneo de algum(us) processo(s) associados à remoção de nitrato, eventualmente a desnitrificação. Nunca foram observadas condições de anaerobiose e o efluente sintético não possuía carbono, eventualmente necessário para que a desnitrificação ocorresse.

Apesar das elevadas cargas de azoto removidas estes efluentes necessitavam de um maior grau de tratamento para poderem ser descarregados no meio receptor, pois a concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  e Nt à saída do último leito da série (C) ainda eram superiores ao permitido pela legislação ( $10 \text{ N-NH}_4^+$  e  $15 \text{ mgL}^{-1}$  de Nt). Será necessário efectuar mais ensaios para otimizar a altura e área de leito ideais, para que seja possível tratar efluentes com elevados teores de azoto, de modo a que estes possam ser valorizados em termos agrícolas ou descarregados no meio receptor não deteriorando a qualidade ambiental.

Através de um balanço de massas ao azoto, em cada um dos leito, tendo em conta a quantidade de azoto assimilada pela biomassa vegetal, há uma fracção de azoto removido cujos mecanismos de remoção não se identificaram. Nestes mecanismos as plantas podem ter tido um papel muito importante, contribuindo para a produção de enzimas necessárias para a prossecução destes processos. Sendo este um dos caminhos a seguir num trabalho futuro com vista a identificar os mecanismos envolvidos na remoção de compostos de azoto.

### **3.5 Desnitrificação de efluente sintético com regime de alimentação contínuo vertical, usando acetato de sódio como fonte de carbono externa**

Após terem sido efectuados os ensaios para remoção de azoto amoniacal (com efluente de suinicultura e sintético) procedeu-se ao estudo da desnitrificação de um efluente sintético. A avaliação do desempenho do sistema em análise foi realizada com base em ensaios no leito A, alimentado com sais de nitrato usando como fonte de carbono uma solução de acetato de sódio. Os ensaios decorreram durante quase dois anos. A adição de acetato de sódio, como fonte de carbono, deve-se ao facto de a desnitrificação ser conhecida por ser um processo heterotrófico e a assimilação de acetato ocorrer facilmente, não sendo portanto um factor limitante à potencial desnitrificação heterotrófica. Segundo Metcalf & Eddy (2003), a C/N ideal para que o processo possa ocorrer deve ser da ordem de 1,25 g C/g N (*Eq. 3.1*).



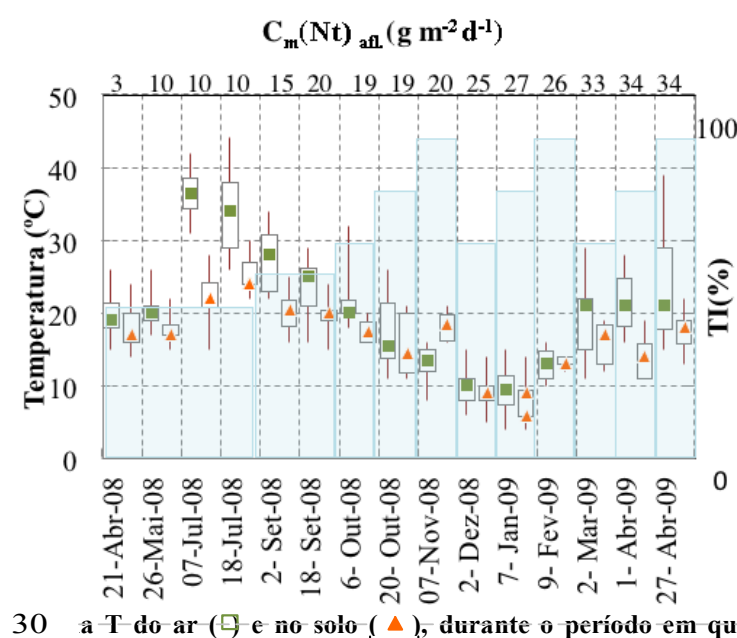
Contudo, o caudal da solução de acetato de sódio à entrada de cada leito não permaneceu constante, devido a algumas dificuldades operatórias, pelo que a quantidade de carbono adicionado no afluente ao leito foi aferida pela determinação diária da CQO. A razão C/N foi em geral inferior ao recomendado e compreendida entre  $0,3 \leq \text{C/N} \leq 1,4$  (Metcalf & Eddy 2003).

Nas ZHAs com escoamento em modo vertical predominam condições de aerobiose, devido à transferência de oxigénio por convecção do ar para os espaços por onde percola o efluente e em menor grau o oxigénio produzido pelas plantas. A disponibilidade de oxigénio gasoso nos leitos depende ainda da taxa de saturação do mesmo. Nas zonas saturadas o OD disponível é teoricamente ao da solubilidade na água à T de trabalho e o oxigénio presente sob as diferentes formas de sais  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , etc. Neste estudo recorreu-se à aplicação de diversas taxas de inundação, para perceber qual a sua influência das condições operatórias no processo de desnitrificação.

### 3.5.1 Influência da temperatura no desempenho dos leitos

No leito A foram efectuados os testes I a V, visando o estudo da influência da Ch a TI constante e igual a 40% (I); o estudo da influência da carga mássica em azoto para TI igual a 49% (II); estudo da influência da TI e da carga de azoto (III, IV, V) na eficiência de remoção de azoto do efluente, conforme as condições operatórias descritas na Tabela 11.

Na Figura 80 apresentam-se as T ar e T solo para os diferentes ensaios em função da carga hidráulica e da carga mássica em azoto total aplicada ao leito. Denote-se que ocorreram oscilações até 20°C na T ar para um mesmo teste verificando-se uma oscilação menor nas T solo. Para T ar >15°C as T no solo são sempre inferiores às do ar.



A temperatura é um dos parâmetros referidos por vários autores com capacidade de interferir no processo de desnitrificação, porque este é um processo desempenhado por microrganismos (Vymazal, 2007). As bactérias desnitrificantes são sensíveis à temperatura diminuindo substancialmente a sua actividade quando se atingem os 4 a 5°C (Sirivedhin e Gray, 2006), porque a solubilidade do oxigénio na água é dependente da temperatura da água e do ar. Contudo para T da ordem dos 8 a 9°C foram observadas eficiências de desnitrificação independentes da T (Figura 80) muito provavelmente porque existem outros mecanismos de remoção de nitratos envolvidos nas ZHAS.

Exemplo disso, é o facto de as plantas possuírem capacidade para assimilar azoto e o seu crescimento e desenvolvimento depender também da temperatura.

### 3.5.2 Influência das condições operatórias sobre o crescimento e produção de biomassa vegetal

A biomassa vegetal deste leito apresenta cinéticas de crescimento elevadas nos primeiros 3 meses após o corte e da ordem dos 30 cm/mês. A altura máxima das plantas cifra-se nos  $140 \pm 2,5$  cm após o que o crescimento não se reflecte na altura das plantas dado que as pontas das folhas perdem a sua tumescência entrando depois num processo de senescência. Este leito A, foi previamente utilizado para tratar efluente de suinicultura, durante praticamente um ano, como segundo leito de uma série de dois, (3.4.1) e nesses ensaios a biomassa vegetal atingiu  $204 \pm 1,3$  cm de altura (quando a carga mássica média de azoto total foi de  $14 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  ( $51 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) e a de  $\text{N-NH}_4^+$  de  $7 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  ( $26 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ )). A altura da *Vetiveria zizanioides* foi superior, quando o leito foi alimentado com azoto amoniacal e algum nítrico e orgânico, sem alagamento. Jampeetong e Brix, (2009b), observaram que a *Salvinia natans* apresentou maiores taxas de crescimento da biomassa vegetal quando foi alimentada com  $\text{N-NH}_4^+$ , do que nos ensaios em que a alimentação foi efectuada com azoto nítrico ou a mistura nítrico e amoniacal. Também para a *Vetiveria zizanioides* a forma preferencial de azoto é a amoniacal.

O crescimento da parte aérea das plantas não parece ser afectado pela carga de azoto aplicada aos leitos. A biomassa foliar foi cortada em Julho de 2008, após se ter efectuado o conjunto de ensaios denominado I e em Abril de 2009, no decorrer do ensaio V (Figura 81 e Figura 82).

A produção média anual da biomassa vegetal foliar seca foi de  $226 \pm 15 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  e a quantidade média de azoto total assimilado foi de  $548 \pm 146 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  para cargas de azoto nítrico aplicadas de  $2 \pm 0,4 \leq \text{N-NO}_3^- \leq 33 \pm 2 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  ( $7 \pm 1 \leq \text{N-NO}_3^- \leq 120 \pm 7 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) ( $2\text{-}8 \text{ mM } [\text{N-NO}_3^-]$ ). Este valor de azoto incorporado foi inferior aos valores obtidos quando se alimentou este leito com efluente de suinicultura com a mesma concentração de azoto, mas sob a forma amoniacal,  $[\text{N-NH}_4^+]$  de 2 a 8 mM e com taxa e inundação de 10%. A *Vetiveria zizanioides* não exibiu sinais de toxicidade, tal como o verificado para a cevada, por Britto Kronzucker, (2002), que não apresentou sinais de toxicidade em  $[\text{N-NO}_3^-]$  de 0,1 mM a 10 mM.

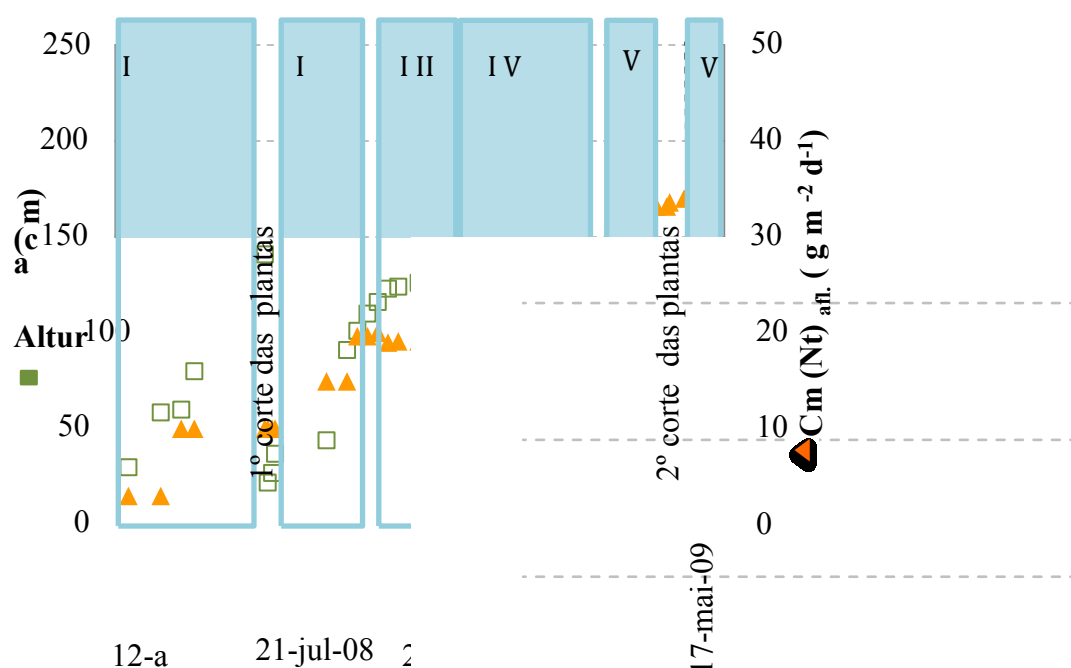


Figura 81- Comportamento da biomassa foliar (■) quando foi aplicado azoto nitrático (▲) ( $2 \leq [\text{N-NO}_3] \leq 8 \text{ mM}$ ) ao leito e acetato como fonte de carbono. As taxas de inundação no interior do leito foram variáveis (I-40%; II-49%; III- 57, 71 e 86%; IV - 57, 71 e 86% e V - 57, 71 e 86%).

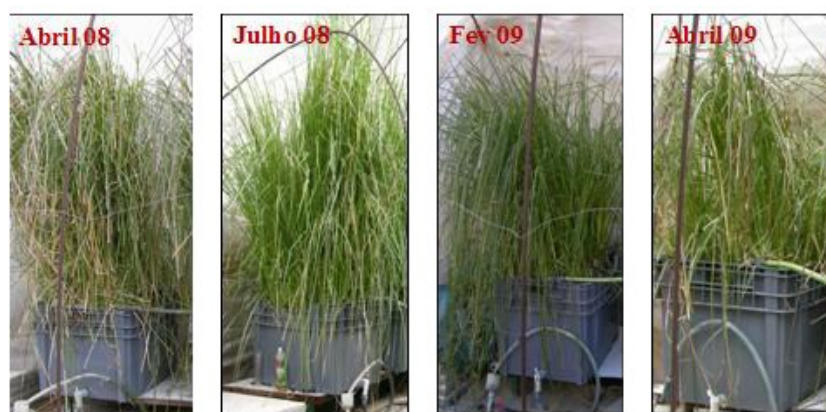


Figura 82- Imagens do leito A em quatro momentos, ao longo da realização dos ensaios, alimentado com efluente sintético preparado com azoto nitrático ( $2 \leq [\text{N-NO}_3] \leq 8 \text{ mM}$ ) e acetato, como fonte de carbono.

### 3.5.3 Evolução da CE, pH, OD e Eh

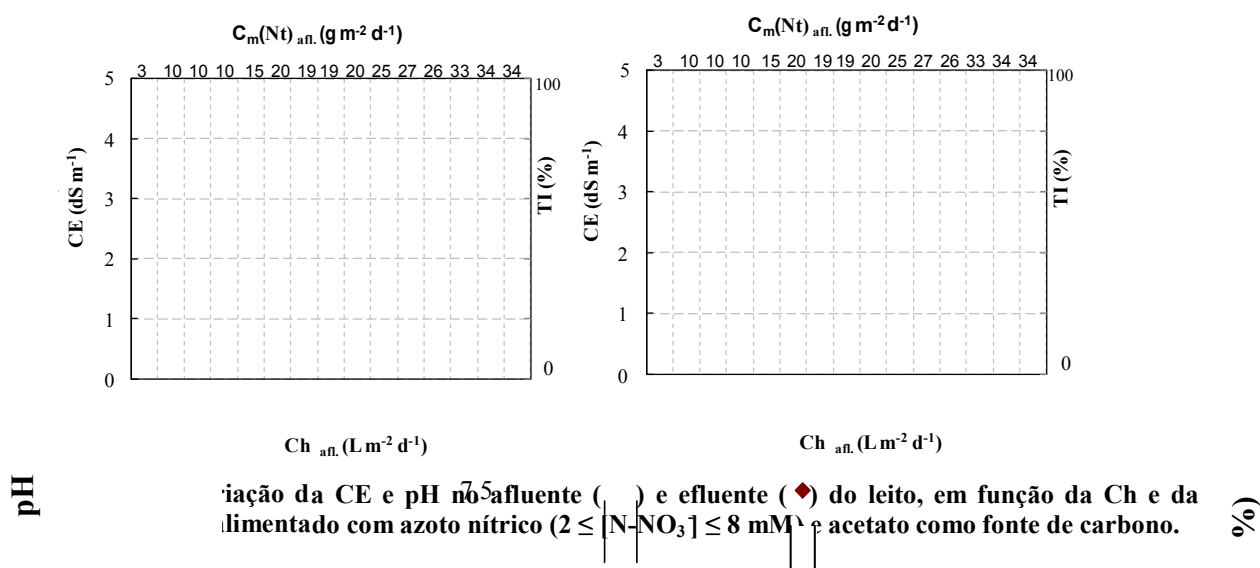
A CE sofreu grandes oscilações no afluente em alguns ensaios que se traduz por resposta similar no efluente. Determinaram-se os SDT no afluente e efluente do leito e constatou-se que não houve diferenças significativas, entre os valores de entrada e saída no leito, em cada ensaio ( $p > 0,05$ ). A análise deste parâmetro pode despistar fenómenos de evapotranspiração acompanhados de aumento da concentração salina no leito, que

neste caso não ocorreram. A CE do afluente pode interferir com o crescimento e densidade da biomassa vegetal e a  $CE > 8 \text{ dS m}^{-1}$  pode influenciar o crescimento da *Vetiveria zizanioides* (Truong *et al.*, 2002). Durante os ensaios a CE (Figura 83) permaneceu abaixo destes valores e portanto eventuais efeitos tóxicos observados não serão devidos a excesso de salinidade no meio, mas a outros factores presentes no afluente.

A variação de pH neste trabalho parece depender não só da desnitrificação, que o faz aumentar, como de outros factores, nomeadamente a oxidação aeróbia do acetato com libertação de  $\text{CO}_2$  (Kyambadde *et al.*, 2004), que juntamente com  $\text{CO}_2$  proveniente da respiração das plantas contribui para o abaixamento de pH (Kadlec e Wallace, (2008), Hinsinger *et al.*, (2003)). Além do  $\text{CO}_2$  proveniente da respiração das plantas à que ter em conta que estas absorvem iões a partir da rizoesfera e, para manter o equilíbrio iónico libertam para o exterior iões  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ , que em conjunto com a libertação de exudados de ácidos orgânicos influenciam o pH (Hinsinger *et al.*, 2003). Nestes ensaios o pH, no efluente, apresentou dois comportamentos distintos e aparentemente dependentes da eficiência de remoção de nitrato (Figura 83).

Assim, no teste I, quando a eficiência de remoção de nitrato foi  $< 85\%$ , observou-se um ligeiro decréscimo de pH. Apesar de se terem formado os iões  $\text{OH}^-$  devido à desnitrificação, a sua concentração não foi suficientemente elevada para fazer subir o pH. Houve outros processos que ocorreram em simultâneo que originaram protões em excesso e que fizeram baixar o pH. A oxidação aeróbia do acetato deve ter ocorrido, dado o oxigénio estar presente e a desnitrificação efectuou-se com muito baixo consumo de carbono, dado que o carbono que foi adicionado não se encontrava em excesso relativamente ao nitrato.

Nos testes II a V, a eficiência de desnitrificação aumentou para valores até 99%, e o pH no efluente, em alguns ensaios, atingiu valores superiores a 9, a quantidade iões hidroxilo aumentou devido à desnitrificação e eventualmente algum acetato foi utilizado no processo de desnitrificação.



O OD esteve sempre presente no afluente e efluente do leito, apesar de se ter verificado remoção de nitrato em todos os ensaios e com uma eficiência de remoção de 75 a 99%, como se poderá constar mais adiante. O teor em OD no afluente encontrou-se numa gama de 3 a 10  $\text{mg L}^{-1}$  e no efluente de 1 a 12  $\text{mg L}^{-1}$  (Figura 84).

No teste I o OD aumentou no efluente, o leito estava a ser operado em modo vertical e a TI era de 40%, isto permitiu a transferência do oxigénio por convecção para o interior do leito, onde as temperaturas foram inferiores às do ar, e em dois ensaios deste teste, a T solo foi cerca de 20 °C inferior à do ar. Também, o facto da realização deste teste (I) ser coincidente com um período de grande crescimento da planta, o aumento da actividade fotossintética pode contribuir para o aumento do teor em OD no efluente. Neste teste ocorreu um abaixamento de pH causado pela oxidação a dióxido de carbono, do acetato presente, com consumo de OD (apesar do acetato não se encontrar em excesso relativamente ao nitrato,  $0,3 \pm 0,1 < C/N < 0,6 \pm 0,1$ ).

No teste II já se notou uma ligeira diminuição de OD no efluente e nos testes III a V o teor em oxigénio diminui no interior do leito. A razão C/N aumentou ( $0,6 \pm 0,1 < C/N < 1,4 \pm 0,2$ ) e parte do oxigénio dissolvido no afluente foi consumida para oxidar o acetato, embora o pH tenha aumentado ligeiramente, como resultado do balanço iónico entre os protões libertados da oxidação da matéria orgânica e os iões  $\text{OH}^-$  resultantes da conversão de nitrato a azoto molecular (Figura 84).

Os menores teores de OD no efluente observado nos testes III, IV e parte do V, podem eventualmente ser devido ao estado vegetativo das plantas. Estes testes foram efectuados num período em que o crescimento das plantas estava estacionário, o que pode



ter contribuído para que a transferência de oxigénio para o interior do leito tenha diminuído.

No último ensaio do teste V, após corte, as plantas apresentaram grande desenvolvimento da biomassa vegetal, o que se traduziu num acréscimo, ainda que ligeiramente do teor em OD no efluente do leito. Em todos os testes efectuados foi aplicada uma TI ao leito, com o objectivo de diminuir os espaços vazios existentes no interior do mesmo, por formar a diminuir a entrada de oxigénio por convecção. A estabilização da Ch aplicada, bem como dos teores de carbono presentes também contribuíram para diminuir o teor em OD no interior do leito e consequentemente no efluente.

A solubilidade dos gases em água depende da temperatura da água e ambiente. A concentração de OD, na massa de água, diminui com o aumento da temperatura. O teste I foi efectuado com temperaturas médias do ar a rondar os 35°C, notou-se um ligeiro abaixamento do OD no afluente. Mas o contrário não se observou, ou seja, quando as temperaturas médias do ar rondaram os 9 °C, o teor em OD no afluente não aumentou. Em suma, em todos os testes que foram efectuados, apesar da TI aplicadas ao leito, nunca se verificaram condições de anaerobiose no efluente tratado.

O potencial redox é um dos parâmetros susceptível de interferir com o processo de desnitrificação, inibindo a actividade das bactérias desnitrificantes. O modo como a alimentação dos leitos é efectuada, (contínua ou pulsada), as cargas hidráulica e mássica aplicadas, o tipo de escoamento hidráulico (vertical ou horizontal) e também o tipo de plantas seleccionadas, podem contribuir para que o potencial redox varie no interior dos leitos. A complexidade da caracterização deste parâmetro foi analisada através da variação dos diversos parâmetros operatórios (Figura 84). O Eh no afluente variou de  $102 \pm 22 \leq Eh \leq 163 \pm 71$  mV (Figura 84) no intervalo de valores em que o nitrato pode ser reduzido (de 100 a 350 mV (Faulwetter *et al.*, 2009); (Vymazal *et al.*, 2007)). A diminuição de Eh observados no efluente do leito, são indicativos de que ocorreram reacções de oxidação/ redução, que envolvem transferência de electrões, entre algumas das espécies químicas presentes, nomeadamente do nitrato, alterando o seu estado de oxidação, com conversão a nitrito e/ou azoto molecular.

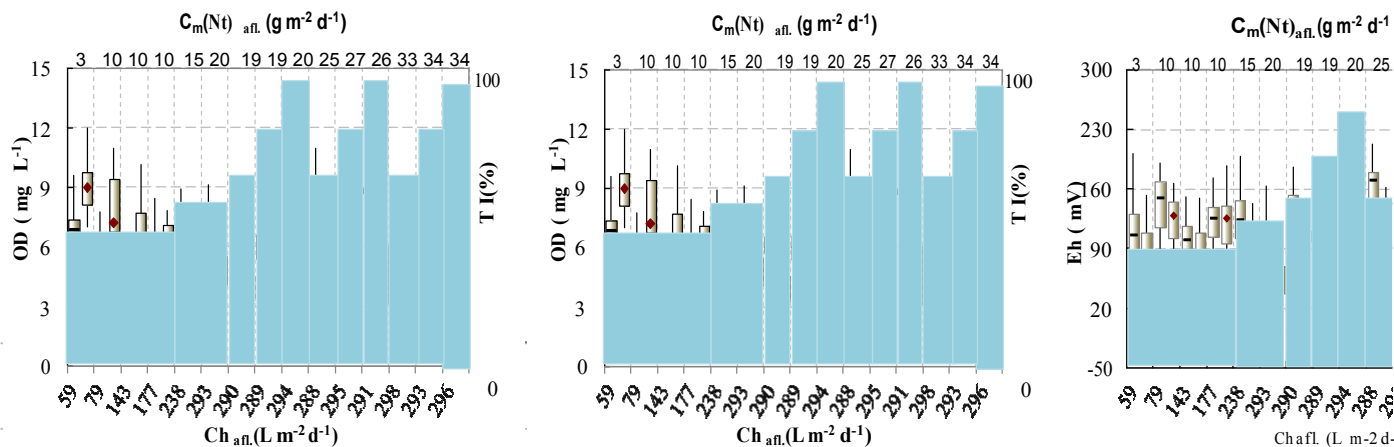


Figura 84- Influência da Ch e da  $C_m(Nt)$ , na variação do OD d efluente (♦) do leito, alimentado com azoto nítrico ( $2 \leq [N-NO_3^-]$  carbono.

A gama de Eh no efluente foi ligeiramente inferior à de entrada no leito e encontra-se compreendida entre  $82 \pm 47 \leq Eh \leq 121 \pm 40$  mV. É difícil estabelecer um padrão de comportamento deste parâmetro em função de qualquer uma das variáveis que estamos a estudar. Mas a diminuição de Eh esteve associada com a diminuição das espécies químicas que possuíam oxigénio na sua constituição.

Através de uma Eq. proposta por Chang *et al.*, (2004) (Eq. 3.2) e com os valores de Eh do afluente efectuou-se o cálculo das variáveis  $a''$ ,  $b''$  e  $c''$ , de modo a obter o Eh no efluente, após a desnitrificação. O pH, o teor em nitrato e acetato em cada ensaio, foram utilizados para a resolução da referida Eq.. A diferença entre os valores obtidos e os reais foi bastante acentuada (Figura 85). Muito provavelmente a remoção de nitrato ocorrida na ZHA, não foi exclusivamente um processo biológico mediado por bactérias desnitrificantes, com utilização de carbono como o pressuposto por Chang *et al.*, (2004) para aplicação da Eq. 3.2.

$$Eh = a'' + b''pH + c'' \log(NO_3^-) + d'' \log(C_xH_yO_z) \quad (3.2)$$

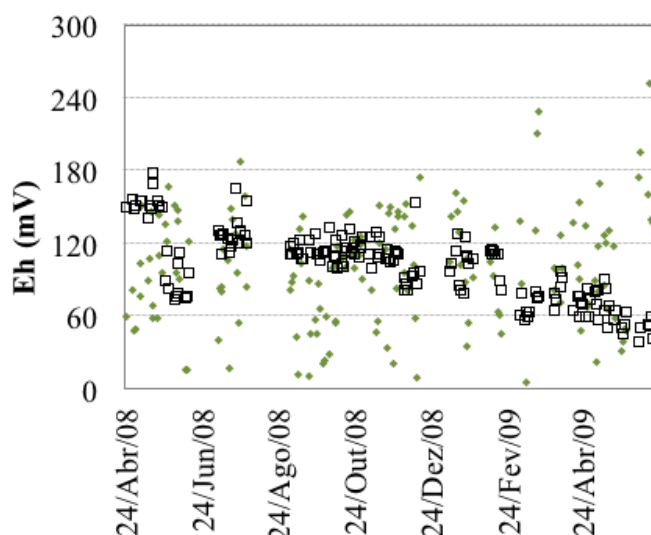


Figura 85- Evolução dos valores de Eh, medidos no efluente do leito (▲) e os calculados (□) por recurso à Eq. proposta por Chang *et al.*, (2004).

### 3.5.4 Comportamento da CQO no afluente e efluente do leito

Os efluentes urbanos ou industriais submetidos a tratamento, visando a remoção de nitrato, geralmente possuem carbono em quantidade considerada suficiente, para suprimir as necessidades das bactérias desnitrificantes. Caso este não seja suficiente recorre-se à adição de fonte de carbono externa, para aumentar o rendimento da desnitrificação. No tratamento de efluentes em ZHAs o carbono pode existir na água a tratar ou ser proveniente do decaimento da biomassa vegetal e exudados das raízes das plantas (Songliu *et al.*, 2009).

Quando se planearam estes ensaios e porque o efluente sintético não tinha carbono, procedeu-se à adição de acetato de sódio de forma a promover de modo mais eficiente a desnitrificação. A quantidade de acetato presente no afluente e efluente do leito foi quantificada através da CQO. Na Tabela 11, encontram-se indicadas as relações entre o carbono e o azoto aplicadas, em cada ensaio, e as concentrações de CQO. A carga de CQO aplicada a este leito variou de  $2 \pm 0,5 \leq \text{CQO} \leq 81 \pm 12 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , a cargas de CQO no efluente encontrou-se na gama de  $1 \pm 0,3 \leq \text{CQO} \leq 21 \pm 12 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Figura 86 (a)).

A MO foi oxidada não sendo reagente limitante para a desnitrificação dado ainda estar presente no efluente. A razão C/N no efluente aumentou relativamente ao valor que possuía no afluente bruto (Figura 86 (b)), isto porque ocorreu muito mais consumo de azoto do que carbono, podemos concluir que o carbono adicionado ao afluente não foi

limitante para o processo, principalmente nos testes III, IV e V, quando se obtiveram maiores eficiências de remoção de nitrato. Nestes testes os valores de C/N foram de  $0,9 \pm 0,3 \leq C/N \leq 1,4 \pm 0,2$ , próximos dos valores considerados ideais para que o processo possa ocorrer deve ser da ordem de  $1,25 \text{ g C/g N}$  (Metcalf & Eddy, 2003). O consumo de OD aumentou substancialmente durante estes testes, provavelmente porque foi utilizado pelos microrganismos presentes para oxidar algum acetato adicionado, embora o pH não tenha diminuído como consequência da oxidação da MO.

No teste I, a  $C/N$  foi de  $0,3 \pm 0,1 \leq C/N \leq 0,6 \pm 0,2$  ( $\ll 1,25 \text{ g C/g N}$  (Metcalf & Eddy, 2003)), ocorreu a remoção de nitrato e ainda ficou C remanescente no efluente (Figura 86 (b)), pois a  $C/N$  foi superior no efluente à do afluente. O carbono pode não ter sido utilizado pelas bactérias desnitrificantes, dado que a diminuição do teor em nitrato presente ocorreu na presença de teores elevados de OD e verificou-se em simultâneo o abaixamento de pH. No teste II, o teor em carbono fornecido ao sistema aumentou ligeiramente ( $0,5 \pm 0,2 \leq C/N \leq 0,6 \pm 0,1$ ) tendo o carbono remanescente também aumentado.

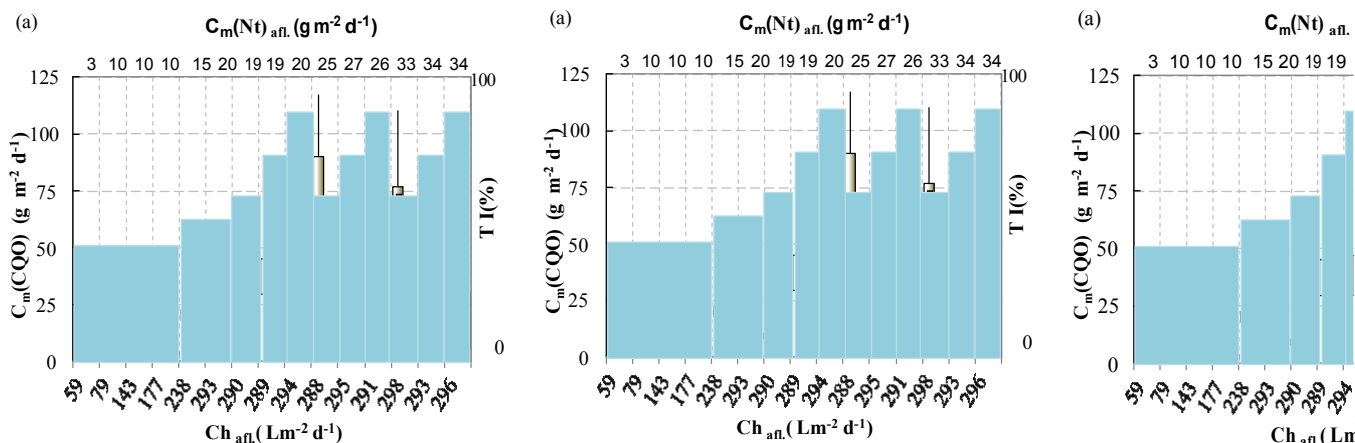


Figura 86- Variação da:  $C_m(COO)$  no afluente ( ) e efluente ( ♦ ) do leito (a); razão C/N no afluente ( □ ) e no efluente ( ▣ ) do leito em função da  $Ch_{afl.}$  e da  $C_m(Nt)$ . O leito foi alimentado com azoto nítrico ( $2 \leq [N-NO_3^-] \leq 8 \text{ mM}$ ) e acetato como fonte de carbono.

### 3.5.5 Evolução dos compostos de azoto

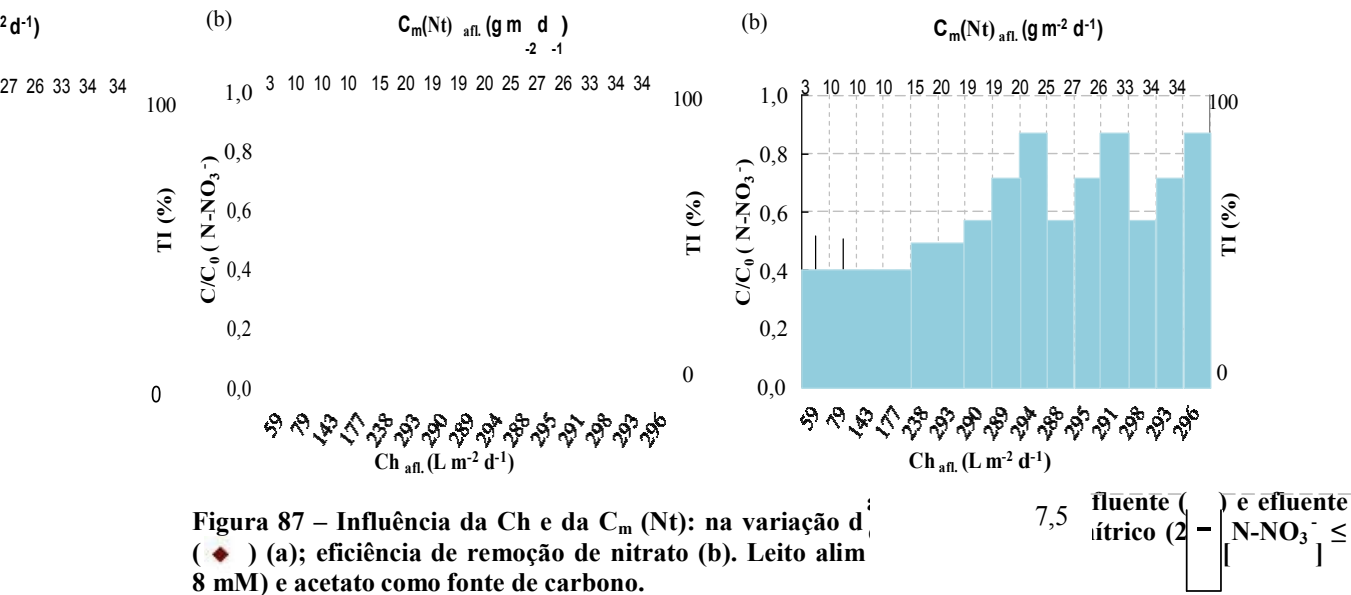
O nitrato foi a forma de azoto utilizada na preparação do afluente sintético (Tabela 11). A presença de  $N-NH_4^+$  foi sempre muito pequena, as cargas no afluente e efluente encontraram-se numa gama de  $0,1 \leq N-NH_4^+ \leq 0,5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Em nenhum ensaio houve acréscimo de azoto amoniacal no efluente, tendo-se registado uma ligeira remoção desta substância. Não ocorreu a conversão de azoto nítrico a azoto amoniacal, o que está de

acordo com o esperado pois, para que este processo ocorra, os valores de potencial redox deverão ser menores que -100 mV (Patrick, (1960); Buresh e Patrick, (1981) *in* Kadlec e Wallace, (2008)).

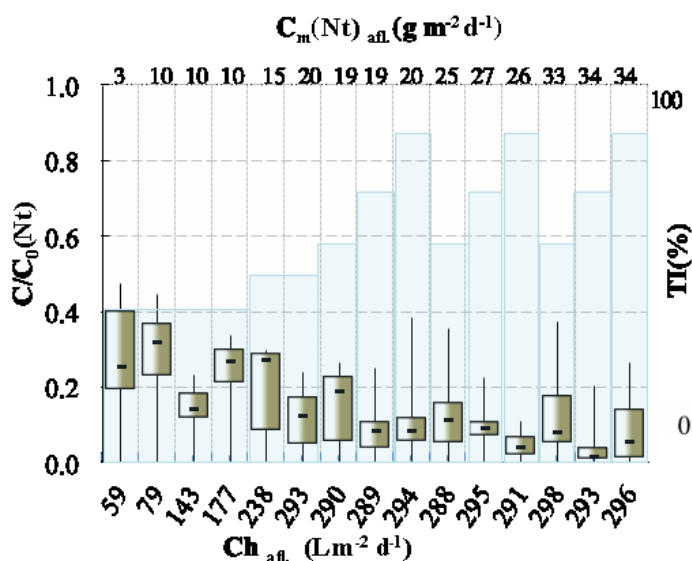
A carga de nitrito no afluente apresentou valores médios de  $0,1 \pm 0,1 \leq \text{N-NO}_2^- \leq 2,6 \pm 1 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  com um comportamento bastante irregular, embora com tendência para aumentar no afluente ( $0,2 \pm 0,1 \leq \text{N-NO}_2^- \leq 2,2 \pm 0,5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) (Figura 87a). Songliu *et al.*, (2009) verificaram aumento de nitrito no efluente, quando suplementaram o sistema com carbono. Segundo estes autores a taxa de oxidação do nitrato (formação de nitrito) é superior à de oxidação do nitrito conduzindo ao aumento de nitrito no afluente. Foi nos testes III, IV e V que se observou um maior aumento de cargas nitrito. Este facto pode também estar relacionado com os teores mais elevados de carbono que foram adicionados ao afluente. As cargas mássicas de nitrato aplicadas ao leito foram de  $2 \pm 0,4 \leq \text{N-NO}_3^- \leq 33 \pm 1,7 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , com concentrações de azoto nítrico entre  $30 \pm 11$  e  $112 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$ . A eficiência de remoção foi bastante elevada, variando de 75 a 99%, sendo as cargas removidas de  $2 \pm 0,5 \leq \text{N-NO}_3^- \leq 32 \pm 1,8 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Figura 87 b).

Nos testes III, IV e V, efectuados com taxas de inundação mais elevadas (57, 71 e 85% ) a eficiência de remoção de nitrato foi bastante elevada (variou de 90 a 99%). Nos testes I e II (TI foram de 40 e 49%), as eficiências de remoção de nitrato também foram bastante elevadas (75, 82, 85 e 89% % ) (Figura 87 b).

As concentrações de azoto nítrico utilizadas no presente trabalho, foram bastante superiores àquelas que possuem os efluentes geralmente tratados em ZHAs. Os sistemas com escoamento em modo sub-superficial vertical, são habitualmente aplicados para promover a nitrificação e as referências encontradas na literatura referentes à remoção de nitrato são respeitantes a escoamento sub-superficial horizontal ou superfície livre. De acordo com Vymazal (2007) é possível obter eficiências de remoção de nitrato, até 31%, num sistema com escoamento sub-superficial horizontal e nos sistemas com escoamento sub-superficial vertical a carga de nitrato aumenta devido à oxidação do azoto amoniacal, quando presente.



Através de um balanço de massa efectuado ao azoto verificou-se que em todos os ensaios ocorreu remoção de Nt (as cargas no afluente foram significativamente diferentes das cargas de saída ( $p < 0,05$ ), com eficiências de remoção entre 65 e 96%, com valores mais elevados nos testes III, IV e V (Figura 88), quando as TI foram de 57, 71 e 85%.



Após a análise de diversos parâmetros susceptíveis de interferirem com a desnitrificação, nomeadamente a temperatura, crescimento da biomassa vegetal, CE, pH, Eh, OD e a evolução dos compostos azotados podemos afirmar que na ZHA em estudo foi removido nitrato, com eficiências de remoção até 99% e cargas mássicas aplicadas até  $33 \pm 1,7 g m^{-2} d^{-1}$ , na presença quantidades de carbono inferiores às que habitualmente

referidas como ideais (1,25 g C/g N Metcalf & Eddy, (2003)). A remoção de nitrato ocorreu em condições aeróbias, apesar da desnitrificação, tradicionalmente, ser conhecida como um processo anaeróbio heterotrófico.

Efectuou-se uma análise de regressão entre as  $C_m(N-NO_3^-)$  e de  $C_m(Nt)$  aplicadas com as  $C_m(N-NO_3^-)$  removidas (Figura 89 (a) e (b)). Existe uma relação linear, com significado estatístico ( $p < 0,05$ ) e podemos afirmar que 98,6 % da variação da  $C_m(N-NO_3^-)_{remov.}$  é explicada pela variação de  $C_m(N-NO_3^-)_{afl.}$ . Relativamente à relação entre a  $C_m(N-NO_3^-)_{remov.}$  e a  $C_m(Nt)_{afl.}$  podemos dizer que 93,2% da variação da  $C_m(N-NO_3^-)_{remov.}$  é explicada pela variação da  $C_m(Nt)_{afl.}$ . Assim, houve a interferência de outros factores que influenciaram a remoção de nitrato, além da carga de azoto nítrico e total aplicadas.

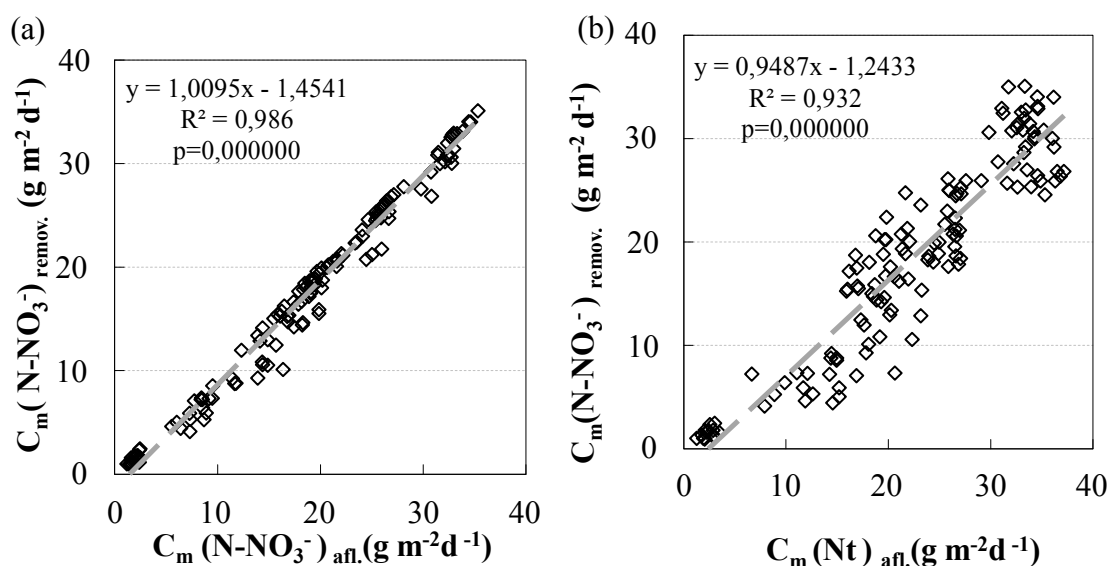


Figura 89- Correlação entre:  $C_m(N-NO_3^-)_{afl.}$  e  $C_m(N-NO_3^-)_{enl.}$  (a);  $C_m(Nt)_{afl.}$  e  $C_m(N-NO_3^-)_{enl.}$  (b). Leito alimentado com azoto nítrico ( $2 \leq [N-NO_3^-] \leq 8$  mM) e acetato como fonte de carbono.

São vários os processos que numa ZHA contribuem para a remoção de nitrato, a assimilação pela biomassa, vegetal e microbiana, redução de nitrato a azoto amoniacal, que neste trabalho, como já se referiu não teve qualquer relevância, a conversão de nitrato a nitrito e posteriormente a outros produtos gasosos.

A temperatura, disponibilidade de oxigénio, Eh, pH, concentração de nitrito, teores de carbono orgânico, espécie de planta utilizada, condições hidráulicas de alimentação dos leitos, são alguns dos factores que podem interferir com o processo (Kozub e Lier, (1999); Sirivedhin e Gray, (2006)).

Neste trabalho, a remoção de nitrato e de azoto total não foram inibidas quando a temperatura média do ar e do solo foram respectivamente de  $8 \pm 3^{\circ}\text{C}$  e de  $9 \pm 4^{\circ}\text{C}$ , as eficiências de remoção obtidas foram superiores a 85% e 90% de azoto total e nitrato, respectivamente. Burchell *et al.*, (2007) referem que a desnitrificação pode ser suprimida quando a temperatura se aproxima de 4 a  $5^{\circ}\text{C}$ . Nos nossos ensaios, no teste IV (em alguns dias) foram registadas temperaturas do ar dessa ordem de grandeza, sem que se tenha reflectido na eficiência do processo. O processo de remoção de azoto na ZHA não dependeu da temperatura, muito provavelmente porque este não foi um processo só efectuado pelos microrganismos presentes.

O oxigénio presente nas águas residuais a tratar tem sido geralmente referido como inibidor do processo de desnitrificação. Metcalf & Eddy (2004) referem que  $\text{OD} > 1 \text{ mg/L}$ , em sistemas de lamas activadas, pode causar a interrupção do processo. Foi observada desnitrificação em sistemas de biomassa fixa e suspensa, com concentrações de oxigénio dissolvidas relativamente baixas, entre 0,3 e  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  (U. S. EPA, (1993b) *in* Kadlec e Wallace, (2008)). A desnitrificação foi observada em ZHA, com concentrações consideráveis de OD à superfície ( $6 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Phipps e Crumpton, (1994); van Oostrom e Russel, (1994) *in* Kadlec, (2010)). Esta aparente contradição, de acordo com Kadlec, (2010), é devida à existência de gradientes de oxigénio entre a superfície da água e a base da ZHA, que permite nas ZHAs a ocorrência de reacções anóxicas e aeróbias em zonas muito próximas. Neste trabalho, o OD esteve sempre presente e de  $2,9 \pm 1,2 \leq \text{OD} \leq 9,1 \pm 1,3 \text{ mg L}^{-1}$  e ocorreu sempre a remoção de nitrato da água residual. As condições de oxigenação no interior de uma ZHA depende do TRH e este depende da Ch aplicada. No Teste I, onde as Ch foram mais variáveis, o TRH diminuiu de 20 até 8 h. Nos restantes ensaios em que a Ch aumentou, o TRH manteve-se entre 5 e 8 h devido ao aumento da TI. A diminuição do TRH nestes testes não influenciou negativamente a remoção de nitrato.

A C/N no efluente foi bastante elevada e aumentou comparativamente com a C/N no afluente, sugerindo que o carbono não foi limitante para o processo, mesmo nos ensaios em que C/N no afluente foi de 0,3. Parte do C presente no afluente sofreu oxidação aeróbia, contribuindo para abaixamento de pH (teste I).

A *Vetiveria zizanioides* devido ao seu extenso sistema radicular, enrolado no material de enchimento, pode originar a ocorrência de zonas com diferentes estados de



oxidação permitindo assim a desnitrificação. Como não foram monitorizados os perfis de OD e Eh no interior da ZHA, é necessário efectuar mais estudos para poder confirmar estes factos. A presença das plantas e o seu papel na desnitrificação é controverso, Gebremariam e Beutel, (2008) referem que plantas, *e.g. Scirpus* spp, com grande capacidade de transporte de OD para o interior do leito podem contribuir para a inibição do processo de desnitrificação. A presença das plantas pode revestir-se também de extrema importância, pois além de fornecerem carbono para a desnitrificação, assimilam azoto presente na água residual (Vymazal e Kröpfelová, 2008).

As ZHAs são sistemas vivos dinâmicos e na sua matriz de enchimento podem existir numerosas enzimas sob a forma livre, extra-celulares imobilizadas e enzimas no interior das células bacterianas. Estas enzimas são geralmente produzidas por bactérias ou fungos e uma pequena parcela é originada pelas plantas (Zhang *et al.*, 2100). Na desnitrificação ocorrem uma série de reacção catalisadas por enzimas, a primeira das quais, envolve a passagem de nitrato a nitrito, é catalisada pela *nitrato reductase*. Zang *et al.*, (2010), verificaram que a actividade desta enzima era significativamente maior em ZHAs plantadas que em sistemas sem plantas. Segundo estes autores a raiz das plantas foi uma importante fonte de enzima. Também Jampeetong, e Brix, (2009 b) observaram que a actividade da *nitrato reductase* era geralmente mais elevada nas raízes que nas folhas da *Salvinia natans* e também maior, nos ensaios em que as plantas eram alimentadas com nitrato, do que nos ensaios em que a alimentação era efectuada com azoto amoniacal ou com nitrato e amónio.

Zang *et al.*, (2010) observaram o aumento da actividade da enzima *nitrato reductase* com o aumento do teor em nitrato, tal como ocorreu nestes ensaios, podendo, assim nestes ensaios, a produção de *nitrato reductase* ser estimulada pelas elevadas cargas de nitrato aplicadas.

A remoção de nitrato ocorreu em todos os ensaios na presença de oxigénio e com a utilização de baixos teores de carbono, mas não foram identificadas os mecanismos envolvidos nestes processos podendo, assim, ser colocada a hipótese de que o principal processo envolvido não tenha sido a desnitrificação convencional, mas um processo em que as plantas tiveram um papel muito importante através da produção de enzimas ou outras substâncias capazes de efectuarem a remoção de nitrato. Deveríamos ter monitorizado a actividade enzimática do solo ao longo deste trabalho, mas por

difficuldade operatórias tal não se efectuou. Também se deveria ter monitorizado os gases produzidos por forma a entender melhor os mecanismos envolvidos na remoção de azoto nítrico em ZHAs.

### 3.5.6 Conclusões

Os ensaios efectuados com o objectivo de promover a desnitrificação de um efluente sintético usando acetato de sódio como fonte de carbono externa e cujos resultados foram agrupados em testes numerados de I a V, permitiram retirar algumas conclusões. Assim, no ensaio I, efectuado com  $TI=40\%$ , obtiveram-se eficiências de remoção de nitrato de 75 a 85%, quando se aplicou  $132 \pm 2 \leq [NO_3^-] \leq 439 \pm 7 \text{ mg L}^{-1}$ . Estes resultados foram obtidos na presença de OD. A razão C/N nestes ensaios foi de  $0,3 \leq C/N \leq 0,6$ . Não se notou a influência da Ch sobre a eficiência de remoção apesar de  $8 \leq TRH \leq 20 \text{ h}$ . A desnitrificação ocorreu na presença de OD e a MO adicionada foi oxidada em condições aeróbias com consequente abaixamento de pH.

O ensaio II foi efectuado com  $TI=49\%$  e  $274 \pm 4 \leq [NO_3^-] \leq 294 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$ , com maiores teores de carbono adicionado,  $0,5 \leq C/N \leq 0,6$  obtiveram-se eficiências de remoção de nitrato de 82 a 89% e o  $5 \leq TRH \leq 8 \text{ h}$ . Este teste foi realizado, com o afluente e efluente sempre em condições aeróbias.

Em cada um dos testes III, IV e V foram utilizadas três TI de 57, 71 e 86 % e obtiveram-se eficiências de remoção de nitrato entre 90 e 99%, com  $5 \leq TRH \leq 8 \text{ h}$ . A concentração de nitrato foi de  $287 \pm 5 \leq [NO_3^-] \leq 496 \pm 8 \text{ mg L}^{-1}$  e a fonte de carbono adicionada variou de  $0,9 \leq C/N \leq 1,4$ , mas foi excedentária. Aumentou o consumo de OD, provavelmente para oxidar a MO em simultâneo com a remoção de nitrato, mas o OD esteve sempre presente  $2,9 \pm 1,2 \leq OD \leq 4,8 \pm 2,7 \text{ mg L}^{-1}$ .

A ZHA alimentada em modo vetical e na presença de OD mostrou ter capacidade para efectuar o tratamento de efluentes com  $[NO_3^-] \leq 496 \pm 8 \text{ mg L}^{-1}$  de modo a ser descarregado num meio hídrico e cumprir o valor imposto pela legislação ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A *Vetiveria zizanioides* nunca apresentou sinais de toxicidade em concentrações de  $132 \pm 2 \leq [NO_3^-] \leq 496 \pm 8 \text{ mg L}^{-1}$  e condições de alagamento até 86%.

A presença de enzimas exógenas produzidas pelas plantas poderá ter contribuído para a ocorrência destes processos superando a actividade microbiana. É necessário

efectuar mais estudos para clarificar os mecanismos associados à remoção de nitrato na ZHA com escoamento vertical e na presença de OD.

### 3.6 Síntese conclusiva e proposta de trabalho futuro

Com este trabalho constatou-se a possibilidade de utilizar ZHAs plantadas com *Vetiveria zizanioides* para promover uma remoção sustentável de MO e de compostos azotados de efluentes de suinicultura. Verificou-se que é possível tratar efluentes com CQO até  $933 \pm 28 \text{ mg L}^{-1}$  e  $E_h \leq 100 \text{ mV}$ , em condições de alagamento (TI=60%), sem comprometer o bom desenvolvimento da vegetação. Obtiveram-se eficiências médias de remoção até 25%, correspondentes a uma remoção máxima de  $15 \text{ g CQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Cargas hidráulicas elevadas ou a presença de azoto amoniacal não afectaram a eficiência do processo.

A *Vetiveria zizanioides* demonstrou ser uma boa escolha para o tratamento de efluentes de suinicultura com concentrações de azoto amoniacal até 36 mM e TI de 60%. O azoto amoniacal presente nos efluentes é considerado tóxico para as plantas, e neste trabalho verificou-se que a toxicidade é função da concentração de azoto amoniacal e do tempo de contacto (TRH, 33 h) entre a planta e afluente, para  $[\text{N-NH}_4^+] \approx 500 \text{ mg L}^{-1}$ .

Em leitos alimentados em série, dois a dois, com concentrações de azoto amoniacal aplicadas inferiores a  $130 \text{ mg L}^{-1}$  e Ch de 56 a  $439 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  obtiveram-se taxas médias de nitrificação com efluente de suinicultura até  $8 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e de  $5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  em efluente sintético. Concluiu-se que o efluente de suinicultura não exerceu efeitos tóxicos sobre a *Vetiveria zizanioides*, nem impediu a nitrificação.

No tratamento de efluente sintético verificou-se que a remoção de azoto total e amoniacal se processou de acordo com uma cinética de primeira ordem, para  $[\text{N-NH}_4^+] \leq 18 \text{ mM}$ . No entanto quando  $18 \text{ mM} \leq [\text{N-NH}_4^+] \leq 34 \text{ mM}$  a remoção dos compostos de azoto passou a ocorrer através de uma cinética de Haldane / Andrews.

A desnitrificação ocorreu em leito de escoamento vertical, alimentado com efluente sintético e para concentrações variáveis de  $\text{NO}_3^-$  ( $132 \pm 2$  a  $496 \pm 8 \text{ mg L}^{-1}$ ). Na presença de fonte de carbono externa, acetato de sódio ( $0,3 \pm 0,1 \leq \text{C/N} \leq 1,4 \pm 0,2$ ) e condições de alagamento ( $40 \leq \text{TI} \leq 86\%$ ), obtiveram-se eficiências de remoção de nitrato de 75 a 99%. Nunca foram detectadas condições anaeróbias no efluente ( $\text{OD} \geq 3 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A eficiência de remoção de nitrato não dependeu da carga hidráulica aplicada ou das condições de alagamento e o carbono adicionado nunca foi limitante.

As ZHAs poderão ser a resposta à remoção sustentável de compostos azotados de efluentes de suinicultura. Com os dados obtidos concluiu-se que é possível numa ZHA, com leitos alimentados em escoamento vertical promover, em condições dominantes de aerobiose, reacções de nitrificação e desnitrificação eficazes. A *Vetiveria zizanioides* e a matriz de suporte mostraram ser adequadas ao sistema em estudo.

Em suma, o trabalho aqui apresentado incluiu várias etapas, entre elas a selecção da matriz e da planta a utilizar, a *Vetiveria zizanioides*. Esta é uma planta bastante utilizada no tratamento de efluentes de suinicultura na China em jangada flutuante, mas com muitos poucos dados científicos disponíveis sobre a sua utilização em ambiente de ZHA. Procedeu-se à montagem e arranque de uma instalação piloto, na qual se tratou efluente de suinicultura e sintético, sob diversas condições operatórias. Com os dados obtidos concluiu-se que era possível utilizar uma ZHA com escoamento em modo vertical e promover a nitrificação e também a desnitrificação do afluente. Mas faltou clarificar alguns mecanismos envolvidos nos processos de tratamento por forma a traduzir mais adequadamente as interacções entre os diversos constituintes da ZHA.

Assim, o prosseguimento do trabalho experimental é relevante para que se possa avaliar o papel das plantas na remoção de azoto. Sugere-se para tal a realização de mais ensaios, em que os leitos sejam alimentados com diversas concentrações de azoto amoniacal e nítrico por forma a determinar a actividade enzimática do solo e das plantas, quais as enzimas presentes e o modo de variação da respectiva actividade perante diversas concentrações de azotados.

Deverá ser efectuada a monitorização de gases produzidos durante o processo, o CO<sub>2</sub>, óxido nítrico, etc., pois é importante para entender o percurso de alguns produtos intermédios dos processos de remoção de azoto. Também se deverá efectuar a monitorização do OD, Eh e pH no interior dos leitos, a diferentes alturas afim de melhor perceber os ambientes bioquímicos na ZHA. É importante realizar mais ensaios, com concentrações elevadas de azoto amoniacal e elevadas CE, com diversos teores de cálcio e fósforo por forma a esclarecer quais os efeitos de cada um destes parâmetros têm sobre a senescência da *Vetiveria zizanioides*.

## 4 Referências bibliográficas

- Alban, L., Nielsen, E.O., e Dahl, J. (2008). A human health risk assessment for macrolide-resistant *Campylobacter* associated with the use of macrolides in Danish pig production. *Prev. Vet. Med.*, **83** (2), 115–129.
- Ayyasamy, P.M., Rajakumar, S., Sathishkumar, M., Swaminathan, K., Shanthi, K. Lakshmanaperumalsamy, P., Lee, S. (2009), Nitrate removal from synthetic medium and groundwater with aquatic macrophytes. *Desalination*, **242** (1-3), 286-296.
- Bastviken, K.S., Eriksson, P., Premrov, A. e Tonderski K. (2005). Potential denitrification in wetland sediments with different plant species detritus. *Ecol. Eng.*, **25** (2), 183-190.
- Bastviken, S. K., Weisner, S. E.B., Thiere, G., Svensson, J. M., Ehde, P. M. e Tonderski, K. S. (2009). Effects of vegetation and hydraulic load on seasonal nitrate Removal in treatment wetlands. *Ecol. Eng.*, **35** (5), 946-952.
- Batt, A.L., Snow, D.D. e Aga, D.S. (2006). Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA. *Chemosphere*, **64** (11), 1963–1971.
- Bernat, K. e Wojnowska-Baryła, I. (2007). Carbon source in aerobic denitrification *Biochemical Eng. Jour.*, **36**, (2), 116-122.
- Bicudo, R. e Goyal, S.M. (2003). Pathogens and manure management systems: a review. *Environ. Technol.*, **24** (1), 115–130.
- Bothe, H., Jost, G., Schlöter, M., Ward, B.B. e Witzel, K. (2000). Molecular analysis of ammonia oxidation and denitrification in natural environments. *FEMS Microbiol Rev.*, **24** (5), 673 -90.
- Britto, D. T. e Kronzucker, H. J. (2002).  $\text{NH}_4^+$  toxicity in higher plants: a critical review. *J. Plant Physiol.*, **159** (6), 567 - 584.
- Brix, H., Arias, C.A. e Bubba, del M. (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.*, **44** (11-12), 47-54.
- Brix, H. (1987) Treatment of wastewater in the rhizosphere of wetland plants - The Root-Zone Method. *Wat. Sci. Tech.*, **19** (1-2), 107-118.
- Brix, H. (1994). Function of macrophytes in constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.*, **29** (4), 71-78. Brix, H. (1997). Do macrophytes play a role in constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.*, **35**(5), 301-306. Brix, H. (2003). Plants used in constructed wetlands and their functions, in: *Proc. Conf. The Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands*, V. Dias and J. Vymazal, eds., ICN and INAG, Lisbon, Portugal, 81-109.
- Burchell II, M.R., Skaggs, R.W., Lee, C.R., Broome, S., Chescheir G.M. e Osborne, J. (2007). Substrate organic matter to improve nitrate removal in surface-flow constructed wetlands. *J. Environ Qual.*, **36** (1), 194–207.
- Caicedo, J. R., Steen, N. P., Arce, van der, O. e Gijzen H. J. (2000). Effect of total ammonia nitrogen concentration and pH on growth rates of duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Wat. Res.*, **34** (15), 3829-3835.

CBPA (2009). Código de Boas Práticas Agrícolas Para a Protecção da Água Contra a Poluição com Nitratos de Origem Agrícola- Anexo II, documento em revisão. [www.gppaa.min-agricultura.pt/RegActividade/](http://www.gppaa.min-agricultura.pt/RegActividade/)

CBPA (1997). Código de Boas Práticas Agrícolas Para a Protecção da Água Contra a Poluição com Nitratos de Origem Agrícola. *Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas*.

Chang, C.N., Cheng, H.B. e Chao, A.C. (2004). Applying the Nernst equation to simulate redox potential variations for biological nitrification and denitrification processes. *Environ Sci Technol.*, **38** (6), 1807-12.

Chatterjee, S. e Woo, S.H. (2009). The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogen beads, *J. Hazard. Mater.*, **164** (2-3), 1012-1018.

Chen Y, Cheng, J. J. e Creamer, K. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bior. Technol.*, **99** (10), 4044-4064.

Chung, A.K.C., Wu, Y., Tam, N.F.Y. e Wong, M.H. (2008). Nitrogen and phosphate mass balance in a sub-surface flow constructed wetland for treating municipal wastewater. *Ecol. Eng.*, **32** (1), 81-89.

Cookson, W. R., Cornforth, I.S. e Rowarth, J.S. (2002). Winter soil temperature (2-15 °C) effects on nitrogen transformations in clover green manure amended or unamended soils; a laboratory and field study. *Soil Biol. Biochem.*, **34** (10), 1401-1415.

Cooper P., Griffin P., Humphries S. e Pound, A. (1999). Design of a hybrid reed bed system to achieve complete nitrification and denitrification of domestic sewage. *Wat. Sci. Tech.*, **40** (3), 283-289.

Cooper, P. (1999). A review of the design and performance of vertical flow and hybrid reed bed treatment systems. *Wat. Sci. Tech.*, **40** (3), 1-9.

Cooper, P. (2001). Nitrification and denitrification in hybrid constructed wetlands systems, in: *Transformations of Nutrients in Natural and Constructed Wetlands*, J. Vymazal, ed., Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, 257-270.

Cooper, P. (2005). The performance of vertical flow constructed wetland system with special reference to the significance of oxygen transfer and hydraulic loading rates. *Wat. Sci. Tech.*, **51** (9), 81-90.

Crites, R.W., Middlebrooks E.J., Reed S.C. (2006). *Natural Wastewater Treatment Systems*. Meyer M.D. (ed.) CRC Press: Boca Raton, Florida.

Dan, T., H. e Brix, H. (2009). Growth responses of the perennial legume *Sesbania sesban* to NH<sub>4</sub> and NO<sub>3</sub> nutrition and effects on root nodulation. *Aquatic Botany*, **91** (3), 238-244.

Danh, L. T., Truong, P., Mammucari, R., Tran, T. e Foster, N. (2009). Vetiver grass, vetiveria zizanioides: a choice plant for phytoremediation of heavy metals and organic wastes. *Inter. Jour. of Phytoremediation*, **11** (8), 664-691.

Decreto lei nº 306 de 2007, de 27 de Agosto de 2007. Diário da República nº 164 - I Série. Ministério do Ambiente.

Decreto-Lei n.º 214/2008, de 10 de Novembro. Diário da República nº 218- I Série. Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Lisboa.

Decreto-Lei n.º 68/99 de 11 de Março. Diário da República nº 59- I SÉRIE-A Ministério do Ambiente. Lisboa.

Decreto-lei nº 226-A/07, de 31 de Maio. Diário da República nº 105 - I Série Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional . Lisboa.

Decreto-lei nº 235/97, de 3 de Setembro. Diário da República nº 203 - I Série.-A Ministério do Ambiente. Lisboa.

Decreto-lei nº 236/98, de 1 de Agosto. Diário da República nº 176 - I Série- A. Ministério do Ambiente. Lisboa.

Deifel, K.S., Kopitke, P.M., Menzies, N.W., (2006). Growth response of various perennial grasses to increasing salinity. *J. Plant Nut.*, **29**, 1573–1584.

Dourmad, J. Y e Jondreville, C. (2007). Impact of nutrition on nitrogen, phosphorus, Cu and Zn in pig manure, and on emissions of ammonia and odours. *Livestock Science*, **112** (3), 192-198.

Dudai, N., Putievsky, E., Chaimovitch, D. e Ben-Hur, M. (2006). Growth management of vetiver (*Vetiveria zizanioides*) under Mediterranean conditions. *Jour. of Envi. Management*, **81** (1), 63-71.

Dušek J., Pícek T. e Čížková, H. (2008). Redox potential dynamics in a horizontal subsurface flow constructed wetland for wastewater treatment: Diel, seasonal and spatial fluctuations. *Ecol. Eng.*, **34** (3), 223-232.

Edelstein, M, Plaut, Z., Dudai, N. e Ben-Hur, M. (2009). Vetiver (*Vetiveria zizanioides*) responses to fertilization and salinity under irrigation conditions. *Jour. of Envi. Manag.*, **91** (1), 215-221.

ENEAPAI (2007).Estratégia Nacional para os Efluentes Agro-Pecuários e Agro-Industriais, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional MAOTDR, 1ª ed.

EPA(1995). Environmental Protection Agency – Office of Research and Development–Manual: Handbook of Constructed Wetlands: General Considerations: Vol. 1, EPA- 843B00005.

Faulwetter, J. L., Gagnon, V., Sundberg, C., Chazarenc, F., Burr, D. M., Brisson, J., Camper, K. A. e Stein, R. O. (2009). Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: A review. *Ecol. Eng.* , **35** (6), 987-1004.

Galvez, J.M., Gomez, M.A., Hontoria, E. e Lopez- Gonzalez, J.(2003). Influence of hydraulic loading and air flow rate on urban wastewater nitrogen removal with a submerged fixed-film reactor. *J. Hazard. Mater.*, **101** (2),219–229.

Gebremariam, Y. S. e Beutel, M. W. (2008). Nitrate removal and DO levels in batch wetland mesocosms: Cattail (*Typha* spp.) versus bulrush (*Scirpus* spp). *Ecol. Eng.*, **34** (1), 1-6.

Ghafari, S., Hasan, M. e Aroua, M. K. (2008). Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater—A review. *Bior. Techn.* ,**99**(10), 3965–3974.

Grady Jr., C.P.L., Daigger, G.T., Lim, H.C.(1999). Biological Wastewater Treatment. Marcel Dekker, Inc, New York, 61-125 pp.

Greenan, C.M., Moorman, T.B., Kaspar, T.C., Parkin, T.B. e Jaynes, D.B. (2006). Comparing carbon substrates for denitrification of subsurface drainage water. *Jour. Env. Qual.* , **35**(3), 824–829.

Greenfield, J.C. (1988). Vetiver Grass (*Vetiver* spp.) the Ideal Plant for Vegetative Soil and Moisture Conservation. World Bank, Washington, DC (TVN Newsletter 1).

- Haberl, R. (2003). History of the use of constructed wetlands, in: in: *Proc. Conf. The Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands*, V. Dias e J. Vymazal, eds., ICN and INAG, Lisbon, Portugal 12/1-12/15pp.
- Hinsinger, P. Plassard, C. Tang C. e Jaillard, B. (2003). Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: a review. *Plant Soil*, **248** (1-2), 43–59.
- Horan, N. J. (1990). *Biological Wastewater Treatment Systems, Theory and Operation*. John Wiley & Sons (Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore), 1- 309 pp.
- Huang, H.K. e Tseng, S.K. (2001). Nitrate reduction by *Citrobacter diversus* under aerobic environment. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **55**, 90–94.
- Hume, N. P., Fleming, M. S. e Horne, A. J. (2002). Denitrification potential and carbon quality of four aquatic plants in wetland microcosms. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 1706-1712.
- Hunt, P. e Poach, M., (2001). State of the art from animal wastewater treatment in constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.*, **44** (11-12), 19-25.
- Hunt, P. G., Szogi, A. A., Humenik, F.J., Rice, J. M., Matheny, T. A. e Stone, K.C., (2002), Constructed wetlands for treatment of swine wastewater from an anaerobic lagoon. *Trans ASAE*, **45**, 639-647.
- Hunt, P.G., Matheny, T.A. e Szogi, A.A., (2003). Denitrification in constructed wetland used for treatment of swine wastewater. *J. Environ. Qual.*, **32**(2), 727-735.
- Hunter, R.G., Combs, D.L. e George, D.B. (2001). Nitrogen, phosphorous, and organic carbon removal in simulated wetland treatment systems. *Arch Environ Contam Toxicol.*, **41** (3), 274-81.
- Iamchaturapatr, J., Yi, S.W. e Rhee, J.S. (2007). Nutrient removals by 21 aquatic plants for vertical free surface-flow (VFS) constructed wetland. *Ecol. Eng.*, **29** (3), 287-293.
- INE (2009). Recenseamento Agrícola, Dados Preliminares, [www.ine.pt/temas.asp?ver=por&temas=F](http://www.ine.pt/temas.asp?ver=por&temas=F)
- Ingersoll, T.L. e Baker, L.A. (1998). Nitrate removal in wetland microcosms. *Wat. Sci. Tech.*, **32** (3), 677–684.
- Jampeetong, A. e Brix, H., (2009). Effects of  $\text{NH}_4^+$  concentration on growth, morphology and  $\text{NH}_4^+$  uptake kinetics of *Salvinia natans*. *Ecol. Eng.*, **35** (5), 695–702.
- Jampeetong, A. e Brix, H., (2009a). Effects of NaCl salinity on growth, morphology, photosynthesis and proline accumulation of *Salvinia natans*. *Aquatic Bot.*, **91** (3), 181-186.
- Jampeetong, A. e Brix, H., (2009 b). Nitrogen nutrition of *Salvinia natans*: Effects of inorganic nitrogen form on growth, morphology, nitrate reductase activity and uptake kinetics of ammonium and nitrate. *Aquatic Botany*, **90** (1), 67-73.
- Johansson L. (1997). The use of LECA for the removal of phosphorus from wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, **35** (5), 87-93.
- Jondreville, C., Revy, P.S., Jaffrezic, A. e Dourmad, J.Y. (2002). Le cuivre dans l'alimentation du porc : oligoélément essentiel, facteur de croissance et risque potentiel pour l'homme et l'environnement. *INRA Prod. Anim.*, **15**, 247–265.



Kadlec, R. H.(2005). Nitrogen Farming for Pollution Control. *Jour. of Environmental Science & Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Envir. Engin.*, **40** (6-7), 1307-1330.

Kadlec, R.H. e Knight, R.L.(1996). Treatment wetlands, 1<sup>st</sup> ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1- 893 pp.

Kadlec, R.H. e Reddy, K.R. (2001). Temperature effects in treatment wetlands. *Water Envirn. Research*, **73** (5), 543–557.

Kadlec, R.H., Wallace, S.(2008). Treatment Wetlands 2<sup>nd</sup> ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, New York, 1-1048 pp.

Kadlec, R.H. (2010). Nitrate dynamics in event-driven wetlands. *Ecol. Eng.*, **36** (4),503-516.

Kantawanichkul, S., Pilaila, S., Tanapiyawanich, W., Tikampornpittaya, W., e Kamkrua, S. (1999). Wastewater treatment by plants in vertical - flow constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.*, **40** (3), 173-178.

Kantawanichkul, S., Somprasert, S., Aekasin, U. e Shutes R.B.E. (2003). Treatment of agricultural wastewater in two experimental combined constructed wetland systems in a tropical climate. *Wat. Sci. Tech.*, **48** (5), 199–205.

Kantawanichkul, S., Kladpraserta, S., Brix, H.(2009).Treatment of high-strength wastewater in tropical vertical flow constructed wetlands planted with *Typha angustifolia* and *Cyperus involucratus*. *Ecol. Eng.*, **35** (2), 238–247.

Kayser, K. e Kunst, S. (2005). Processes in vertical-flow reed beds: nitrification, oxygen transfer and soil clogging. *Wat. Sci. Tech.*, **51** (9), 177–184.

Kim, M., Jeong S.Y., Yoon, S.J., Cho, S.J., Kim ,Y.H., Kim, M.J., Ryu ,E.Y. e Lee, S.J.(2008). Aerobic Denitrification of *Pseudomonas putida* AD-21at Different C/N Ratios. *Jou. of Bioscience and Bioengineerig*, **106** (5), 498-502.

Klomjek, P. e Nitorisavut, S. (2005). Constructed treatment wetland: a study of eight plant species under saline conditions. *Chemosphere*, **58** (5), 585-593.

Knigh, R. L., Payne, Jr., V. W. E., Borer, R. E., Clarke Jr., R. A. e Pries, J. H.(2000). Constructed wetlands for livestock wastewater management. *Ecol. Eng.* **15** (1-2), 41-55.

Kolz, A. C., Ong, S. K. e Moorman, T. B. (2005). Sorption of Tylosin onto swine manure. *Chemosphere*, **60** (2), 284- 289.

Kong, L., Wang, Y.B., Zhao, L.N. e Chen, Z.H. (2009). Enzyme and root activities in surface-flow constructed wetlands. *Chemosphere*, **76** (5), 601-608.

Kong, X., Lin, W., Wang, B., e Luo, F. (2003). Study on *Vetiver*'s purification for wastewater from pig farm. Proc. Third International Vetiver Conference Guangzhou, China.  
betuco.be/coverfodder/Vetiver%20Grass%20CHN\_pigwaste.pdf.

Kopittke, P., M. e Menzies, N., W. (2005). Effect of pH on Na induced Ca deficiency. *Plant and Soil*. **269**(1-2), 119-129.

Kozub, D.D., Lier, S.K. (1999). Assessing denitrification rate limiting factors in a constructed Wetland receiving landfill leachate. *Wat. Sci. Tech.*, **40**, (3)75-82.

Kronzucker, H., J., Glass, A., D., e Siddiqi Y. M. (1999). Inhibition of Nitrate Uptake by Ammonium in Barley. Analysis of Component Fluxes. *Plant Physiol.*, **120**, 283–292.

Kronzucker, H.J., Britto, D.T., Davenport, R.J. e Tester, M. (2001). Ammonium toxicity and the real cost of transport. *Trends Plant Sci.*, **6**(8), 335–337.

Kyambadde, J., Kansiime, F., Gumaelius, L. e Dalhammar, G. (2004). A comparative study of *Cyperus papyrus* and *Miscanthidium violaceum*-based constructed wetlands for wastewater treatment in a tropical climate. *Water Res.*, **38** (2), 475–485.

Kayser, K. e Kunst, S. (2005). Processes in vertical-flow reed beds: nitrification, oxygen transfer and soil clogging. *Wat. Sci. Tech.*, **51**(9), 177–184.

Langergraber, G., Haberl, R., Laber, J. e Pressl, A. (2003). Evaluation of substrate clogging process in vertical flow constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.*, **48** (5), 25-34.

Langergraber, G., Prandtstetten, C., Pressl, A., Rohrhofer, R. e Haberl, R. (2007). Removal efficiency of subsurface vertical flow constructed wetlands for different organic loads. *Wat. Sci. Tech.*, **56** (3), 75-84.

Lavania, S. (2003). Vetiver Root System: Search for the Ideotype. *Proc. Third Int. Vetiver Conf. (ICV-3)*. [www.vetiver.org/ICV3-Proceedings/IND\\_ideotype.pdf](http://www.vetiver.org/ICV3-Proceedings/IND_ideotype.pdf)

Lavania, U.C. (2000). Primary and secondary centers of origin of vetiver and its dispersion. In: Chomchalow, N., Barang, N. (Eds.), *Proc. of the II nd International Conference on Vetiver: Vetiver and Environment*. Office of Royal Development Project Board, Bangkok, Thailand, 424–427 pp.

Lee, C.Y., Lee, C.C., Lee, F.Y., Tseng, S.K. e Liao, C.J. (2004). Performance of subsurface flow constructed wetland taking pretreated swine effluent under heavy loads. *Bior. Techn.*, **92** (2), 173-179.

Lee, B. e Scholz, M. (2007). What is the role of *Phragmites australis* in experimental constructed wetland filters treating urban runoff. *Ecol. Eng.*, **29** (1), 87-95.

Lee, C., Fletcher, T. D. e Sun, G. (2009). Nitrogen removal in constructed wetland system. *Eng. Life Sci.*, **9** (1), 11-22.

Legros, S., Chaurand, P., Rose, J., Masion, A., Briois, V., Ferrasse, J. H, Macary, H. S., Bottero, J. Y e Doelsch, E. (2010). Investigation of Copper Speciation in Pig Slurry by a Multitechnique Approach. *Environ. Sci. Technol.*, **44** (18), 6926–6932.

Lei n.º 58/2005 de 29 de Dezembro de 2005. Lei da água. Diário da república—I Série-A nº249.

Lekang, O.I. e Kleppe, H. (2000). Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media. *Aquacult. Eng.*, **21**, 181–199.

Liao, X., Luo, S., Wu, Y. and Wang, Z. (2003). Studies on the abilities of *Vetiveria zizanoides* e *Cyperus alternifolius* for pig farm wastewater treatment. *Third Int. Vetiver Conf. (ICV-3)*. [www.vetiver.org/ICV3-Proceedings/CHN\\_pigwaste2.pdf](http://www.vetiver.org/ICV3-Proceedings/CHN_pigwaste2.pdf).

Lin, X., LAN, C. e Shu, W. (2003). Treatment of landfill leachate by subsurface-flow constructed wetland: a microcosm test. *Third Int. Vetiver Conf. (ICV-3)* [www.vetiver.org/ICV3-Proceedings/CHN\\_conwetland.pdf](http://www.vetiver.org/ICV3-Proceedings/CHN_conwetland.pdf).

Lin, Y.F., Jing, S.R., Lee, D.Y., Chang, Y.F. e Shih, K.C. (2007) . Nitrate removal and denitrification affected by soil characteristics in nitrate treatment wetlands. *Jour. of Environmental Science and Health, Part A: Toxic-Hazardous Substances and Environmental Eng.*, **42** (4), 471-479.

- Lin, Y.F., Jing, S.R., Lee, D.Y., Chang, Y.F. e Shih, K.C. (2008). Nitrate removal from groundwater using constructed wetlands under various hydraulic loading rates. *Bior. Technol.*, **99** (16), 7504-7513.
- Maffei, M. (2002). Introduction to the genus *Vetiveria*. In: M. Maffei, Editor, *Vetiveria the Genus Vetiveria*, Taylor & Francis, New York (2002), pp. 1–18.
- Malintan, N., T. e Mohd, N. M. (2006). Determination of sulfonamides in selected Malaysian swine wastewater by high-performance liquid chromatography. *Jour. of chromatography A*, **1127** (1-2), 154-160.
- Mara, D. (2004). *Domestic Wastewater Treatment in Developing Countries*. Earthscan, London, Sertling, VA. 1-310 pp.
- Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater engineering treatment disposal and reuse*. 4<sup>a</sup> ed., New York, McGraw-Hill Higher Education, 1-1815 pp.
- Miller A. e Cramer, M. (2005). Root nitrogen acquisition and assimilation. *Plant Soil* **274** (1-2), 1-36.
- Miller, R. O. (1998). *Handbook of Reference Methods for Plant Analysis*. Edited by Kalra, Y.P., CRC Press Taylor & Francis Group, 51-52 pp.
- Molle, P., Prost, B.S. e Lienard, A. (2008). Potential for total nitrogen removal by combining vertical flow and horizontal flow constructed wetlands: A full-scale experiment study. *Ecol. Eng.*, **34** (1), 23–29.
- Montgomery, D e Runger, G. (2003). *Applied Statistics and Probability for Engineers*. 3<sup>a</sup> ed., Hoboken, NJ; Wiley, 1–706 pp.
- Munzarová, E., Lorenzen, B., Brix, H., Vojtíšková, L. e Votrubová, O. (2006). Effect of  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$  availability on nitrate reductase activity and nitrogen accumulation in wetland helophytes *Phragmites australis* and *Glyceria maxima*. *Environ. Exp. Bot.*, **55** (1-2), 49–60.
- Novais, J.M. e Martins-Dias, S. (2003). Constructed wetland for industrial wastewater treatment contaminated with nitroaromatic organic compounds and nitrate at very high concentrations. in: *Proc. Conf. The Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands*, V. Dias and J. Vymazal, eds., ICN and INAG, Lisbon, Portugal 277-288.
- Ojha, S. e Kostrzynska, M. (2007). Approaches for reducing *Salmonella* in pork production, *J. Food Prot.*, **70** (11), 2676–2694.
- Olijnyk, D., P. (2008). Avaliação da nitrificação e desnitrificação de esgoto doméstico empregando filtros plantados com macrófitas (*wetlands*) de fluxos vertical e horizontal – sistemas híbridos. *Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico*. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. – Florianópolis.
- Paralta, E.A. e Ribeiro, L.T. (2009). Evolução da qualidade do sistema aquífero dos gabros de Beja no contexto da DQA. Seminário APRH 2009. repositório. [lneg.pt/bitstream/10400.9/684/1/33822.pdf](http://lneg.pt/bitstream/10400.9/684/1/33822.pdf)
- Poach, M. E., Hunt, P. G., Sadler, E.J., Matheny, T. A., Johnson, M. H., Stone, K. C., Humenik, F.J. e Rice, J.M. (2002). Ammonia volatilization from constructed wetlands that treat swine wastewater. *Trans. ASAE*, **45**, 619–627.

Poach, M. E., Hunt, P. G., Vanotti, M. B., Stone, K. C., Matheny, T. A., Johnson, M. H. e Sadler, E. J.(2003). Improved nitrogen treatment by constructed wetland receiving partially nitrified liquid swine manure. *Ecol. Eng.*, **20** (2), 183- 197.

Poach, M.E., Hunt, P.G., Reddy, G.B., Stone, K.C. ,Johnson, M.H. e Grubbs. A. (2004). Swine wastewater treatment by marsh–pond–marsh constructed wetlands under varying nitrogen loads. *Ecol. Eng.*, **23** (3), 165–175.

Portaria n.º 631/2009, de 9 de Junho, de 2009. Diário da República, nº 111-I Série. Ministérios do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional e da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Lisboa .

Portaria sectorial nº 810/90, de 10 de Setembro de 1990. Diário da República nº 209 - I Série. Ministérios da Agricultura, Pescas e Alimentação, da Saúde e do Ambiente e Recursos Naturais. Lisboa.

Prochaska C.A., Zouboulis A.I. e Eskridge K.M. (2007). Performance of pilot-scale vertical-flow constructed wetlands, as affected by season, substrate, hydraulic load and frequency of application of simulated urban sewage. *Ecol. Eng.* **31** (1), 57-66.

Reddy, G. B., Hunt, P. G., Philips, R. e Grubbs, A. (2001). Treatment of swine wastewater in mars-pond-marsh constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.*,**44** (11-12), 545-550.

Reddy, R., DeLaune, R. (2008). Biogeochemistry of wetlands: science and applications. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, New York, 1-806 pp.

Richardson, J. L. e Vepraskas, M. J. (2000). Wetland Soils: Genesis, Hydrology, Landscapes and Classification. Lewis Publishers, USA, 85–97 pp.

Rodier, J. (1989). Análisis de las aguas, aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar. Ediciones Omega.

Seo, D. C. e DeLaune, R.D. (2010). Fungal and bacterial mediated denitrification in wetlands: Influence of sediment redox condition. *Wat. Res.*, **44** (8), 2441-2450.

Sezerino, P. H., Reginatto, V., Santos, M. A., Kayser, K., Kunst, S., Phillippi, L. S., e Soares, H. M. (2003). Nutrients removal from piggery using flow constructed wetlands in southern Brazil. *Wat. Sci. Tech.*,**48** (2), 129-135.

Shrimali, M. e Singh, K.P. (2001). New methods of nitrate removal from water. *Envi. Pollut.*, **112** (3), 351-359.

Singh, D.K. e Kumar S.(2008). Nitrate reductase, arginine deaminase, urease and dehydrogenase activities in natural soil (ridges with forest) and in cotton soil after cetamiprid treatments. *Chemosphere* ,**71** (3), 412–418.

Singh, S, Melo JS, Eapen S, D'Souza S.F. (2008). Potential of vetiver (*Vetiveria zizanoides* L. Nash) for phytoremediation of phenol. *Toxicol. Environ. Saf.*, **71** (3), 671-676.

Sirivedhin, T., e Gray, K., A.(2006).Factors affecting denitrification rates in experimental wetlands: Field and laboratory studies. *Ecol. Eng.*, **26**(2), 167-181.

Sliekers, A. O. Derwort, N., Campos Gomez, J. L., Strous, M., Kuenen, J. G., e Jetten, M. S. M. (2002).Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor, *Wat. Res.*, **36** (10), 2475–2482.

- Smeal, C. e Troung, P. (2001). Vetiver system for industrial wastewater treatment and disposal at Gelita Apa, Queensland, Australia.  
[http://www.vetiver.org/TVN\\_INDIA\\_1stWORKSHOP\\_PROCEEDINGS/Chapter%202-4.pdf](http://www.vetiver.org/TVN_INDIA_1stWORKSHOP_PROCEEDINGS/Chapter%202-4.pdf).
- Smeal, C., Hackett, M. e Truong, P. (2003). Vetiver system for industrial wastewater treatment in Queensland, Australia *Proc. Third Int. Vetiver Conf. (ICV-3)* China on 6-9 October 2003, in [www.vetiver.org/ICV3Proceedings/AUS\\_indus\\_wastewater.pdf](http://www.vetiver.org/ICV3Proceedings/AUS_indus_wastewater.pdf).
- Songliu, L., Hongying, H., Yingxue, S. e Jia, Y. (2009). Effect of carbon source on the denitrification in constructed wetlands. *Jour. of Env. Sciences*, **21** (8), 1036-1043.
- Sooknah, R. D. e Wilkie, A. C. (2004). Nutrient removal by floating aquatic macrophytes cultured in anaerobically digested flushed dairy manure wastewater. *Ecol. Eng.*, **22** (1), 27-42.
- Spieles, D.J. e Mitsch, W.J., (1999). The effects of season and hydrologic and chemical loading on nitrate retention in constructed wetlands: a comparison of low- and high-nutrient riverine systems. *Ecol. Eng.*, **14** (1-2), 77-91.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005). APHA (American Public Health Association), 21<sup>st</sup> Edition, Washington.
- Stefanakis, A e Tsihrantzis, V.A. (2009). Performance of pilot-scale vertical flow constructed wetlands treating simulated municipal wastewater: effect of various design parameters. *Desalination*, **248** (1-3), 753-770.
- Steiner, G. R. e Freeman, R.J. (1989). Configuration and substrate design considerations for constructed wetlands wastewater treatment. In: D.A. Hammer, Editor, *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 363-377.
- Stone, K. C., Poach, M. E., Hunt, P. G. e Reddy, G. B. (2004). Marsh-pond-marsh constructed wetland design analysis for swine lagoon wastewater treatment. *Ecol. Eng.*, **23**(2), 127-133.
- Stottmesiter, U., Wiebner, A., Kuschhk, P., Kappelmeyer, U., Kästner, M., Bederski, O., Müller, R.A., Moormann, H. (2003). Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biotechnol. Adv.*, **22**, 93-117.
- Strous, M., Kuenen G. e Jetten M., (1999). Key physiology of anaerobic ammonium oxidation, *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 3248-3250.
- Summerfelt S. T., Adler, P. R., Glenn, D. M. e Krestschmann, R. N. (1999). Aquaculture sludge removal and stabilization within created wetlands. *Aqua. Eng.*, **19** (2), 81-92.
- Sun, G., Gray, K. e Biddlestone, A. (1999). Treatment of agricultural wastewater in a pilot scale tidal flow reed bed system. *Enviro. Technol.*, **20**, pp. 233-237.
- Sun, G., Gray, K.R., Biddlestone, A.J. e Cooper, D.J. (1999a). Treatment of agricultural wastewater in a combined tidal flow-downflow reed bed system. *Wat. Sci. Tech.*, **40** (3), 139-146.
- Sun, G. e Austin, D. (2006). A mass balance study on nitrification and deammonification in vertical flow constructed wetlands treating landfill leachate. In *Proc. 10<sup>th</sup> International Conf. on Wetland Systems for Water Pollution Control*, Lisbon Portugal, Vol I, 187-195.
- Sun, G. e Austin, D. (2007). Completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite in lab-scale constructed wetlands: evidence from a mass balance study. *Chemosphere*, **68**(6), 1120-1128.

- Sun, G., Zhao, Y., Allen, S., (2005). Enhanced removal of organic matter and ammoniacal-nitrogen in a column experiment of tidal flow constructed wetland system. *Jour. of Biotech.*, **115** (2), 189-197.
- Szögi, A.A., Hunt, P.G. e Humenik, F.J. (2000). Treatment of swine wastewater using a saturated soil- culture soybean and flooded rice system. *Trans. ASAE*, **43**(2), 327–335.
- Taiz, L e Zeiger, E. (2002). *Plant Physiology*, 3<sup>rd</sup> ed Publisher: Sinauer Associates; 1-690 pp.
- Tanner, C. C., Kadlec, R. H., Gibbs, M. M., Sukias, J. P. S., & Nguyen, M. L. (2002). Nitrogen processing gradients in subsurface-flow treatment wetlands—influence of wastewater characteristics. *Ecol. Eng.*, **18**(4), 499– 520.
- The World Bank (1993). *Vetiver Grass: The Hedge Against Erosion*. The World Bank, Washington, DC. 1-35 pp.
- Third, K. A., Sliemers, A. O., Kuenen, J. G, Jetten, M. S. M. (2001). The CANON system (Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite) under ammonium limitation: Interaction and competition between three groups of bacteria. *System, Appl. Microbiol.*, **24**(4), 588–596.
- Tietz, A., Hornek, R., Langergraber, Kreuzinger, G. N. e Haberl, R. (2007). Diversity of ammonia oxidising bacteria in a vertical flow constructed wetland. *Wat. Sci. Tech.*, **56** (3), 241–247.
- Truong, P. (1999). *Vetiver Grass Technology for flood and stream bank erosion control. Paper presented at the Bioengineering Technology for Erosion and Sediment Control Nanchang, China, October.* [www.vetiver.org/AUS\\_FLD.htm](http://www.vetiver.org/AUS_FLD.htm).
- Truong, P. (2002). Vetiver grass technology. In: Maffei, M. (Ed.), *Vetiveria the Genus Vetiveria*. Taylor & Francis, New York, 114-132.
- Truong, P. e Loch, R. (2004). Vetiver system for erosion and sediment control. In *ISCO 2004 - 13<sup>th</sup> International Soil Conservation Organisation Conference – Brisbane, July 2004*, 1-6.
- Truong, P. e Hart, B. (2001). Vetiver system for wastewater treatment .Technical Bulletin n° 2001/2. Pacific Rim Vetiver Network. Office of the Royal Development Projects Board, Bangkok, Thailand. [http://www.vetiver.com/PRVN\\_wastewater\\_bul.pdf](http://www.vetiver.com/PRVN_wastewater_bul.pdf).
- Truong, P., Gordon, I. e Armstrong, F.(2002). Vetiver grass for saline land rehabilitation under tropical and Mediterranean climate, *Eight National Conference Productive Use of Saline Lands* Perth, Australia.
- Truong, P., Van, T. T., e Pinners, E. (2008). The vetiver system for improving water quality the prevention and treatment of decontaminated of land and water. Published by *The Vetiver Network international*, 1-79 pp.
- USDA (2002). Natural Resources Conservation Service Constructed Wetlands, Chapter 3. Part 637 *Environmental Engineering, National Engineering Handbook*, Washington, DC, 73 pp.
- van Loodrecht, M.C.M. e Jetten, M.S.M.(1998). Microbiological conversions in nitrogen removal. *Wat. Sci. Tech.*, **38** (1), 1–7.
- Variga, S. e Polprasert, C.(2007). Nitrogen mass balance and microbial analysis of constructed wetlands treating municipal landfill leachate. *Bior. Techn.*, **98** (3) 565-570.

- Vymazal, J. e Kröpfelová, L. (2008). Wastewater Treatment in Constructed Wetlands with Horizontal Sub-Surface Flow. Springer Science Business Media B.V, 1-579 pp.
- Vymazal, J. (2001). Types of constructed wetland for wastewater treatment: their potential for nutrient removal, in Vymazal, J. (Ed.), *Transformations on Nutrients in Natural and Constructed Wetlands*. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, 1–93.
- Vymazal, J. (2001a). Removal of organics in Czech constructed wetlands with horizontal sub-surface flow, in: Vymazal, J. (Ed.), *Transformations on Nutrients in Natural and Constructed Wetlands*. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, 305–327.
- Vymazal, J. (2003). Types of Constructed Wetlands 1st International seminar on the use of aquatic macrophytes for wastewater treatment in constructed wetlands, in: *Proc. Conf. The Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands*, V. Dias and J. Vymazal, eds., ICN and INAG, Lisbon, Portugal, 35-79.
- Vymazal, J. (2005). Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. *Ecol. Eng.*, **25**(5), 478-490.
- Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci. Total Environ.*, **380** (1-3), 48-65.
- Wallace, S., Austin, D. (2008). Emerging Models for Nitrogen Removal in Treatment Wetlands. *J. Environ. Healt.*, **71**(4), 10-6.
- Xia, H.P, Liu, S.Z., e Ao, H.X. (2002). Study on purification and uptake of vetiver grass to garbage leachate. Proceedings of the Second International Conference on Vetiver. Office of the Royal Development Projects Board, Bangkok. 393-403.
- Xia, H.P, Lu, X., Ao, H., e Liu, S. (2003). A preliminary Report on Tolerance of Vetiver to Submergence. *Third Int. Vetiver Conf. (ICV-3)*, in [www.vetiver.org/ICV3/Proceedings/CHN\\_submergence.pdf](http://www.vetiver.org/ICV3/Proceedings/CHN_submergence.pdf), .
- Xian, Q., Hu, L., Chen, H., Chang, Z. e Zou, H. (2010). Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system. *Jour. of Envir. Manag.*, **(91)** 12, 2657-2661.
- Xiao, W., Han, B., Shi, Y. e Pang, Z. (2009). Advanced wastewater treatment by integrated vertical flow constructed wetland with *vetiveria zizanioides* in north China. *Pro. Earth and Planetary Scie.*, **1**(1), 1258-1262.
- Zhang, C.B., Wang, J., Liu, Wen, L.L., Zhu, S.X., Liu, D., Chang, S. X, Chang, J. e Ge, Y. (2010). Effects of plant diversity on nutrient retention and enzyme activities in a full-scale constructed wetland. *Bior. Techn.*, **101**(6), 1686-1692.
- Yalcuk, A. e Ugurlu, A. (2009) Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment, *Bior. Techn.*, **100** (9), 2521-2526.
- Zhou, S., Nakashimada, Y. e Hosomi, M. (2009). Nitrogen transformations in vertical flow systems with and without rice (*Oryza sativa*) studied with a high-resolution soil–water profiler. *Ecol. Eng.*, **35** (2), 213–220.

**Alguns endereços electrónicos** [http://www.irdra.it/index\\_eng.htm](http://www.irdra.it/index_eng.htm), acedido a 19-03-2011. [www.agric.wa.gov.au/.../decplants/salvinia.gif](http://www.agric.wa.gov.au/.../decplants/salvinia.gif), acedido a 19-03-2011. [wikipedia.org/wiki/File:Azolla\\_filiculoides\\_MUN.jpg](http://wikipedia.org/wiki/File:Azolla_filiculoides_MUN.jpg) - acedido a 01-03-2011.

**[http://antilo.com/acuario2/plantas\\_de\\_acuario/cladophora\\_aegagrophila/index.htm](http://antilo.com/acuario2/plantas_de_acuario/cladophora_aegagrophila/index.htm)**, - acedido a 10-03-2011.

<http://www.hortirelva.pt/etares.htm>, acedido a 10-03-2011.



## Anexos

---

## 5 Anexos

---

### Anexo I -Enquadramento legal dos efluentes de suinicultura

Esteve em vigor, durante quase duas décadas a Portaria sectorial n.º 810/90, de 10 de Setembro, na qual se regulamentam as normas específicas relativas à rejeição de efluentes de suinicultura no meio hídrico. As concentrações de MO e de sólidos suspensos admissíveis na descarga de águas residuais das explorações de suinicultura consideradas neste normativo são muito elevadas, ultrapassando os teores normalmente verificados em efluentes domésticos brutos. Esta Portaria foi recentemente revogada, sendo substituída por legislação mais exigente no que respeita a protecção dos meios hídrico (Decreto-Lei n.º 214/2008, de 10 de Novembro e a Portaria n.º 631/2009) conjuntamente com a lei da água (Lei n.º 50/2005 de 29 de Dezembro), e o Decreto-Lei n.º 236/1998, de 1 de Agosto, o tratamento de efluentes de suinicultura deve resultar em eficiências de remoção próximas de 99%.

No que concerne à descarga de efluentes refira-se que o Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto define normas de descarga das águas residuais na água e no solo, visando a promoção da qualidade do meio aquático e a protecção da saúde pública e dos solos, e define valores limite de emissão para as águas residuais, limitando os valores dos nutrientes. A concentração máxima permitida para a descarga de azoto total é de 15 mg L<sup>-1</sup>, azoto amoniacal de 10 mg L<sup>-1</sup>, nitrato de 50 mg L<sup>-1</sup> e limita os teores em fósforo total, entre 0,5 a 10 mg L<sup>-1</sup> dependendo do local de descarga<sup>4</sup>.

A Portaria n.º 631/2009 de 9 de Junho estabelece as normas regulamentares a que obedece a gestão dos efluentes das actividades pecuárias e as normas técnicas a observar no âmbito do licenciamento das actividades de valorização agrícola ou de transformação dos efluentes pecuários, tendo em vista promover as condições adequadas de produção, recolha, armazenamento, transporte, valorização, transformação, tratamento e destino

---

<sup>4</sup> 10 mg L<sup>-1</sup> de P ,  
3 mg L<sup>-1</sup> de P se for descarregado em águas que alimentem lagoas ou albufeiras,  
0,5 mg L<sup>-1</sup> de P em lagoas ou albufeiras.

final. O encaminhamento, tratamento e destino final, dentro da própria exploração, está condicionado por legislação, referente à utilização dos recursos hídricos (Decreto-Lei nº 226-A/2007 de 31 de Maio). A valorização do efluente, como fertilizante, deve promover a aplicação das orientações previstas no Código de Boas Práticas Agrícolas (CBPA, 1997), e estar em conformidade com o previsto nos Decreto-Lei nº 235/97 de 3 de Setembro de 1997 e Decreto-Lei nº 68/99 de 11 de Março de 1999, relativo à protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola.

De acordo com a Portaria n.º 631/2009 de 9 de Junho, o tratamento dos efluentes pecuários, onde se inserem os de suinicultura, no âmbito de um encaminhamento ou destino adequado poderá ser efectuado, nomeadamente, com os objectivos de reduzir as emissões de odores desagradáveis durante o armazenamento e ou a valorização agrícola, diminuir o teor de azoto com o objectivo de prevenir uma eventual poluição do solo e das massas de água superficiais e subterrâneas em resultado do espalhamento no solo, bem como de reduzir o odor desagradável; permitir o transporte fácil e seguro dos efluentes pecuários para regiões distantes ou quando tenha de ser aplicado noutros processos (por secagem).

## **Anexo II - Efluentes de suinicultura, respectiva caracterização**

De acordo com último recenseamento agrícola efectuado pelo INE, (2009) em Portugal, o número de explorações com efectivos animais diminuiu, assim como o número de efectivo animal, que diminuiu, no período de dez anos, cerca de 20 a 25%. Desta evolução resultou um aumento da dimensão dos efectivos, por cada exploração com animais, que passaram, em média, das 18,2 cabeças para as 37,5. Este acréscimo do número de efectivos por exploração, e o aumento das explorações do tipo intensivo, frequentemente dissociadas das actividades de produção vegetal e práticas agrícolas, são responsáveis pela produção de grandes volumes de efluentes, que representam grande perigo para o homem e ambiente.

Em Portugal o sector de suinicultura, nas regiões onde se insere, tem grande importância económica e social. A produção suinícola portuguesa representou, em média, um volume de negócio anual entre 2002 e 2004, de 449000 €, o que se traduziu, para o mesmo período, em 21% da produção animal e 8% da produção total da agricultura. (ENEAPAI, 2007).

Os efluentes de suinicultura, vulgarmente designados por chorumes, são produzidos pelos animais que estão alojados nos pavilhões, cujo pavimento em geral é do tipo ripado. Os dejectos (fezes, urina, material das camas, águas de lavagens e outras) por gravidade caem para os reservatórios, que geralmente estão localizados por baixo do pavimento, sendo assim removido o chorume.

Durante o armazenamento pode ocorrer a libertação de gases nomeadamente amoníaco, metano, ácido sulfídrico e dióxido de carbono, pelo que durante este período deve ser efectuada agitação e arejamento do chorume e ventilação dos pavilhões. Quando estes reservatórios estão cheios, ou após um determinado tempo, o seu conteúdo é transferido para fossas, geralmente colocadas no exterior dos pavilhões ou para um tanque de mistura para armazenamento até ser submetido a separação mecânica. Após a qual, a fase sólida pode ser compostada e a líquida, o efluente, será então tratado por algum dos processos que iremos referir, ou valorizado por espalhamento no solo. O chorume após separação mecânica origina uma fracção sólida e uma líquida, designada por efluente.

As características dos efluentes de suinicultura podem variar consideravelmente em concentração e biodegradabilidade de acordo com o tipo e dimensão da exploração (intensiva, semi-intensiva, as explorações do tipo intensivas podem ser de produção, recria ou engorda), distribuição populacional (idade e sexo dos animais), plano de alimentação (composição e modo de distribuição da ração e do aporte de água) e tipo de alojamento (material das camas, pavimentos, prática de desinfecção das instalações, sistema de recolha e manipulação dos resíduos). Encontram-se sempre presentes nesta efluente MO, azoto, fósforo, potássio, cálcio, sódio, magnésio, manganês, ferro, zinco, cobre e outros elementos incluídos nas dietas dos animais. É ainda de referir a presença de bactérias, vírus e outros microrganismos patogénicos, bem como a presença de resíduos de antibióticos e desinfetantes.

Dado que os suínos são monogástricos e carecem de enzimas, no seu sistema digestivo, necessárias para hidrolisar as moléculas de celulose, as suas fezes apresentam material fibroso, bem como material não digerido. Se alimentados com uma dieta líquida equilibrada (açúcares, aminoácidos, vitaminas, factores de crescimento e minerais), mas sem fibras e materiais de difícil digestão, apresentam fezes facilmente degradadas e excretam na urina sob a forma de ureia. A composição média do chorume bruto de explorações de suinicultura depende do tipo de animais, do período e do tempo de armazenamento (Bicudo e Goyal, 2003). Na Tabela A.1 apresenta-se a título de exemplo, as características médias das dejeções produzidas pelos vários tipos e suínos, dependendo da idade, tipo de recria, etc.

**Tabela A 1 - Composição média de estrumes e chorumes não diluídos produzidos anualmente pelos suínos, em função do tipo de alojamento, idade e recria (adaptado de: CBPA, 2009)**

Tipo de animal	Efluente pecuário	m <sup>3</sup> ou t/animal ou lugar/ano	kg/t de estrume ou kg/m <sup>3</sup> de chorume					
			Matéria Sólida	MO	Nt	*N <sub>disp</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
Lugar de porcas reprodutoras (substituição/ gestação/ lactação)	Estrume	3,4	270	40	7,8	3,1 - 4,7	7,0	8,3
	Chorume	6,0	50	33	4,7	2,4 - 3,3	3,2	3,2
Lugar de porcos de engorda/acabamento	Estrume	1,2	270	40	7,8	3,1 - 4,7	7,0	8,3
	Chorume	1,6	50	36	6,0	3,0 - 4,2	3,8	4,4
Lugar de bácoros / leitões desmamados	Estrume	0,5	270	40	7,8	3,1 - 4,7	7,0	8,3
	Chorume	0,8	50	36	6,0	3,0 - 4,2	3,8	4,4
Exploração de produção de leitões	Estrume	5,1	270	40	7,8	3,1 - 4,7	7,0	8,3
	Chorume	8,7	50	33	4,7	2,4 - 3,3	3,2	3,2
Exploração em ciclo fechado	Estrume	12,9	270	40	7,8	3,1 - 4,7	7,0	8,3
	Chorume	19,1	50	36	6,0	3,0 - 4,2	3,8	4,4

\*- O N<sub>disp</sub>. Corresponde à fracção que resulta da mineralização do azoto orgânico que pode ser utilizada pelas culturas em condições óptimas. Esta fracção inclui o azoto disponível a curto prazo, bem como o azoto que ficará disponível nos anos seguintes. Nas parcelas de terreno que recebem regularmente estrumes ou chorumes será o valor de N<sub>disp</sub>. que deverá ser tomado em conta no plano de fertilização, pois assim entra-se em consideração com o efeito residual do azoto fornecido através daqueles efluentes em anos anteriores. Em culturas forrageiras, será melhor considerar os valores superiores do intervalo de variação do N<sub>disp</sub>. apresentado, enquanto que nas culturas mais intensivas (milho, trigo, batata, etc.) será de considerar os valores inferiores. Se o estrume ou o chorume não é aplicado no momento óptimo, o azoto que é efectivamente disponibilizado para a cultura pode ser apreciavelmente inferior. No caso de uma aplicação isolada de estrume ou chorume, a percentagem do azoto total (Nt) que ficará disponível para a cultura no 1º ano pode ser estimada em cerca de: 20% para o estrume de bovino; 60% para o chorume de bovino; 80% para o chorume de suíno; 90% para o estrume de aves;

Caso se desenvolvam novos processos de produção, ou haja alteração na composição das rações, nomeadamente uma gestão mais adequada de nutrientes nas rações, alteração na forma como a limpeza dos pavilhões é feita e com menores consumos de água, a composição média destes efluente pode variar.

Além das substâncias já referidas existem ainda outros iões inorgânicos, nomeadamente o cobre e o zinco, necessário ao metabolismo animal e também utilizados como factores de crescimento e para controlar a diarreia nos animais fornecidos na ração, geralmente em quantidades excessivas, para garantirem a sua assimilação por parte dos animais. Daqui resulta a excreção de grandes quantidades nas fezes, por exemplo, de cobre e zinco em quantidades que podem variar entre 360 a 800 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca de Cu e 500 a 1900 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca de Zn. Os suínos assimilam muito poucos estes iões, pelo que 80 a 90% do aporte é excretado e encontra-se nos chorumes (Jondreville *et al.*, (2002); Dourmad e Jondreville, (2007) Legros *et al.*, (2010)). Quando se efectua a valorização dos chorumes como fertilizantes são introduzidos no ambiente, massas de águas ou no solo.

Os efluentes de suinicultura contêm também uma vasta gama de microrganismos que ocorrem no trato digestivo dos animais, podendo muitos deles ser patogénicos. O tipo e quantidade da comunidade microbiana presente depende do tipo de animal, dieta alimentar, idade, saúde e confinamento ambiental (Ojha e Kostrzynska, 2007). As principais categorias de organismos entéricos causadores de doenças são as bactérias, os vírus, os protozoários e os ovos de helmintas. Durante o tratamento destes efluentes, a sobrevivência desta comunidade microbiana depende da temperatura, tipo de microrganismo, pH e tempo de contacto (Bicudo e Goyal, 2003).

A utilização com fins terapêuticos e profilácticos de antibióticos, nomeadamente para promover o crescimento dos animais, é uma prática que tem aumentado em suinicultura. Apesar dos benefícios destes produtos, o seu uso indevido contribui para o aumento dos problemas ambientais, através do espalhamento no solo dos efluentes ou deposição nos cursos de água ou pela utilização da fracção sólida dos resíduos, na agricultura. Parte destes é excretada, uma vez que só são absorvidos parcialmente pelos animais. Sendo vários os antibióticos que podem ser administrados, também são vários os resíduos de antibióticos encontrados em efluentes de suinicultura (tilosina, sulfonamidas,

tetraciclina, penicilina, entre outros). Batt *et al.*, (2006) referem a presença de antibióticos em águas residuais, superficiais e mesmo subterrâneas. Algumas destas substâncias apresentam grande solubilidade em água, não são destruídas durante os tratamentos efectuados aos efluentes de suinicultura, e quando se efectua a deposição ou espalhamento como modo de valorização agrícola está-se a contribuir para a sua disseminação no meio ambiente, podendo atingir os lençóis freáticos ou contaminar as águas superficiais destinadas ao consumo representando um perigo potencial para a saúde pública (Kolz, *et al.*, (2005) e Malintan e Mohd, (2006)). No entanto, com o objectivo de proteger o ambiente e a saúde pública, o uso indiscriminado de antibióticos na produção suinícola tem vindo a ser restringido na Europa (Alban *et al.*, 2008).

Apesar de tudo o referido anteriormente, no que concerne aos problemas ambientais e de saúde pública causados pelos efluentes de suinicultura, refira-se que estes fazem parte, entre outros, do conjunto de actividades pecuárias desenvolvidas em Portugal, onde se englobam também a bovinicultura e avicultura, abate de animais, preparação e conservação de carne e de produtos à base de carne. Estas actividades produzem uma carga orgânica bruta que representa um equivalente populacional de cerca de 11 milhões de habitantes, cerca de 16 % superior à população total residente do País, mas o valor ainda é maior, quando a comparação é efectuada em termos de carga de azoto, a qual representa um incremento de cerca de 49,5%. (ENEAPAI, 2007).



## **Anexo III-Sistemas de lagunagem aplicados ao tratamento de efluentes de suinicultura**

### **Lagoas anaeróbias**

As lagoas anaeróbias funcionam na ausência quase completa de oxigénio dissolvido, pelo que a sua população activa é composta por organismos facultativos e anaeróbios estritos. A MO afluente é degradada por processos fermentativos. São utilizadas como primeira etapa de tratamento, quando a água residual contém quantidade apreciável de sólidos sedimentáveis, pois funcionam simultaneamente como decantadores primários. Estas lagoas são concebidas para receberem cargas orgânicas elevadas de modo a que fiquem o mais completamente isentas de oxigénio dissolvido e de algas, são dimensionados com base na carga orgânica volúmica (Mara, 2004). As reacções bioquímicas que ocorrem em lagoas anaeróbias com destaque para as duas etapas principais, isto é, a conversão de compostos orgânicos complexos a ácidos orgânicos por acção de bactérias acidogénicas e, seguidamente, a transformação destes ácidos em dióxido de carbono e metano por acção de bactérias metanogénicas.

A redução de matéria orgânica em lagoas anaeróbias, deve-se também a um mecanismo complementar do processo biológico que consiste na sedimentação dos sólidos em suspensão e sua posterior digestão anaeróbia no fundo da lagoa. Daqui resulta uma vigorosa libertação de produtos gasosos, dióxido de carbono e metano, que podem arrastar consigo lamas para a superfície (Horan, 1990).

É comum ocorrer a libertação de cheiros desagradáveis nestas lagoas, principalmente devido a sulfureto de hidrogénio ou a outros compostos de enxofre, como os mercaptanos, sendo considerada esta a maior desvantagem da sua utilização

A remoção de compostos azotados que ocorre no interior destas lagoas é bastante reduzida e deve-se essencialmente à sedimentação dos sólidos, a conversão de azoto amoniacal a nitrato não ocorre devido à falta de oxigénio dissolvido. É comum ocorrer a libertação de cheiros desagradáveis nestas lagoas, principalmente devido a sulfureto de hidrogénio ou a outros compostos de enxofre, como os mercaptanos, sendo considerada esta a maior desvantagem da sua utilização.

## Lagoas Facultativas

Estas lagoas podem receber água residual bruta ou efluente de uma lagoa anaeróbia. O termo facultativo refere-se à existência, no interior da lagoa, de zonas com condições aeróbias e zonas com condições anaeróbias, em simultâneo. As condições aeróbias são mantidas numa camada superior de profundidade variável, sendo o oxigénio dissolvido, em concentrações variáveis, proveniente da atmosfera e da fotossíntese algal. Nesta camada processa-se a estabilização aeróbia da MO, enquanto na zona mais profunda ocorre a degradação anaeróbia da mesma. Nestas lagoas deve ocorrer o crescimento e o desenvolvimento de algas, para tal a carga orgânica que é admitida a uma lagoa facultativa deve ser controlada de modo que a taxa de consumo de oxigénio não exceda a taxa a que o mesmo é produzido. Cargas orgânicas elevadas, como as que geralmente ocorrem nos efluentes pecuários, podem impedir uma boa penetração de luz devido ao aumento da turvação da água, dificultando a actividade fotossintética e provocando um consumo de oxigénio superior à taxa a que é repostado. A água das lagoas facultativas apresenta geralmente cor verde mas, ocasionalmente, pode apresentar uma coloração avermelhada devido à presença de bactérias fotossintéticas púrpuras do enxofre (Mara, 2004). Estas lagoas, quando aplicados ao tratamento de efluentes de suinicultura, apresentam tempos de retenção hidráulico hidráulicos demasiado elevados, o que muitas vezes faz com que funcionem mais como lagoas de evaporação, o que é de evitar dado que contribuem para o aumento das emissões gasosas.

Grandes quantidades de azoto podem ser removidas em lagoas facultativas. Uma fracção essencialmente constituída por azoto orgânico sedimenta, mas é pouco provável que todo o azoto seja removido por este processo. Com efeito, as condições aeróbias existentes nestas lagoas podem conduzir à nitrificação que, se fosse seguida de desnitrificação, poderia conduzir à remoção de azoto na forma molecular gasosa. Outro mecanismo que pode contribuir para a eliminação do azoto é a volatilização do azoto amoniacal, resultante da mineralização biológica da MO azotada, sob a forma de amoníaco, devido aos valores elevados de pH (superiores a 9) causados pela actividade algal (Horan, 1990). Estas lagoas geralmente são dimensionadas com base na carga orgânica superficial, pelo que necessitam de grandes áreas de implantação.

Os sistemas de tratamentos referidos na Portaria nº 631/2009 (arejamento, tratamento biológico, lagoas anaeróbias, tratamento anaeróbio e evaporação e secagem) e alguns deles já referidos neste texto, permitem obter reduções significativas de MO, contudo as cargas removidas, no caso dos efluentes de suinicultura, não são o suficiente elevadas de modo a não a que não deteriore a qualidade ambiental. Relativamente aos nutrientes, nomeadamente ao azoto, qualquer um dos tratamentos referidos anteriormente possui uma capacidade bastante reduzida para o diminuir ou eliminar. Como tal, torna-se necessário a utilização de sistemas de tratamento complexos, não só ao nível do tratamento secundário, que permitam a remoção de MO, mas a implementação de sistemas de tratamento terciários que efectuem a afinação do efluente, nomeadamente no que se refere a remoção de compostos de azoto e fósforo.

Alguns dos sistemas de tratamento biológicos utilizados para remoção de nutrientes e de MO, em efluentes urbanos e industriais, são de biomassa suspensa, com reactores em série. Metcalf & Eddy (2003) referem que alguns permitem a ocorrência em alternância de condições anóxicas/ aeróbias e conduzem à redução de MO e eliminação de azoto e fósforo (nomeadamente as valas de oxidação, os sistemas compostos por três ou mais reactores em série anaeróbio, os reactores biológicos sequenciadas (SBR), ou ainda reactores separados e adição de fonte externa de carbono, entre outros. O facto dos microrganismos envolvidos apresentarem uma taxa de crescimento lenta (principalmente as bactérias nitrificantes) faz com que os sistemas apresente elevados tempos de retenção médios celulares e elevados TRHe necessitam de grandes volumes de reactores. No entanto este complemento de tratamento é também muito oneroso, pois além de, em muitos casos envolver reactores separados, mais uma vez o baixo caudal a tratar associado a elevadas cargas de azoto, torna os sistemas muito difíceis de operar e manter.

Além da preocupação com a protecção dos recursos hídrico, o que se tem reflectido na quantidade de legislação publicada, (além da já citada, podemos referir a lei da Água, Lei n.º 58/2005 de 29 de Dezembro) convém não esquecer que o nosso País é um dos signatários do protocolo de Quioto e como tal existem metas a cumprir com vista à redução da emissão de gases com efeito de estufa. Tem sido difícil atingir os objectivos propostos, o sector pecuário em Portugal, é responsável pela emissão de cerca de um terço do total das emissões de metano e de cerca de metade das emissões de óxido nitroso

(ENEAPAI, 2008). Algumas destas emissões resultam, como já se referiu, do tratamento e deposição inadequada dos efluentes de suinicultura.

Torna-se premente a utilização de sistemas de tratamento que permitam não só a remoção de MO, mas que efectuem a afinação do efluente, nomeadamente no que se refere a remoção de compostos de azoto, sido propostas as zonas húmidas artificiais.

## **Anexo IV- Métodos analíticos utilizados para monitorização da ZHA.**

### Determinação de pH

A determinação do pH das amostras foi efectuada utilizando um Potenciómetro WTW, modelo Inolab, pH Level 1, de acordo com o indicado em (4500-  $H^+$ ), Standard Methods of Analysis (2003),

### Determinação de potencial redox

A determinação do potencial redox das amostras foi efectuada utilizando um Potenciómetro WTW, modelo Inolab, pH Level 1, e um eléctrodo de potencial redox, de acordo com o indicado em (2580) Standard Methods of Analysis (2003).

### Condutividade eléctrica

A condutividade das amostras foi medida utilizando um condutivímetro Metrhom, modelo Metrohm-660 Conductometer, e célula condutimétrica, de acordo com o indicado em (2510), Standard Methods of Analysis (2003).

### Oxigénio dissolvido

O oxigénio dissolvido foi determinado de acordo com o método de Winkler modificado (ou método ázida de sódio, para eliminar as interferências causadas pelo nitrito). Baseia-se na oxidação do hidróxido de manganês pelo oxigénio dissolvido, em presença de iodeto alcalino, originando um composto de manganês tetravalente. A acidificação deste composto, resulta na redução de  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{2+}$  e o iodeto é oxidado a iodo. O iodo livre, é determinado por titulação com uma solução padrão de tiosulfato de sódio (seguiu-se o procedimento experimental indicado em (4500 –O; C), Standard Methods of Analysis (2003).

## Alcalinidade

A alcalinidade da água é principalmente devida à presença de sais de ácidos fracos e/ou a bases fortes ou fracas. Estas substâncias são capazes de neutralizar ácidos pelo que se considera a alcalinidade duma água como a medida da sua capacidade para neutralizar ácidos, ou como reflectindo a sua capacidade protónica.

A determinação da alcalinidade foi feita por volumetria, usando como titulante uma solução de ácido forte (HCl) de concentração conhecida. Como indicador utilizou-se a fenolftaleína, para determinar a alcalinidade à fenolftaleína e, quantificaram-se os grupos hidroxilo e carbonatos presentes. Prosseguiu-se a titulação com adição de indicador alaranjado de metilo, que permitiu determinar a concentração dos grupos hidroxilo, carbonatos e bicarbonatos presentes na amostra e, designada como alcalinidade total ((2320- B) Standard Methods of Analysis (2003)).

## Determinação da carência química de oxigénio

O método utilizado para a determinação de CQO foi o indicado em Standard Methods of Analysis (2003), recorrendo ao método colorimétrico de refluxo fechado (5220-D;CQO). Baseia-se na ebulição da amostra, em presença de sulfato de mercúrio (II), uma quantidade conhecida de dicromato de potássio e de um catalizador de prata, em meio fortemente acidificado pelo ácido sulfúrico, durante duas horas. Uma parte do dicromato é reduzida pelas matérias oxidáveis presentes. Isto resulta na mudança do crómio do estado hexavalente (+6) para o estado trivalente (+3). O ião crómio ( $\text{Cr}^{3+}$ ) absorve fortemente na região de 600 nm, sendo as absorvâncias determinadas a este de comprimento de onda. Efectua-se uma curva de calibração utilizando padrões preparados com hidrogenoftalato de potássio.

## Determinação de azoto amoniacal

A determinação do azoto amoniacal baseia-se na destilação do azoto amoniacal contido numa amostra de pH elevado (cerca de 9,5), na presença de solução tampão de borato para evitar a hidrólise de cianetos e de compostos orgânicos de azoto. O destilado

foi recebido em solução de ácido bórico com indicador constituído por vermelho de metilo e azul de metileno e titulado com uma solução de ácido clorídrico de concentração conhecida ((4500-  $\text{NH}_3$ - B e C), Standard Methods of Analysis (2003)).

#### Determinação de azoto kjeldhal

Considera-se como azoto kjeldhal (Nkj) o azoto orgânico e amoniacal, contidos numa amostra, e passíveis de doseamento após mineralização. O método baseia-se numa mineralização dos compostos orgânicos contidos na amostra, em presença de ácido sulfúrico concentrado a quente, e em presença de sulfato de potássio e sulfato de cobre ((4500- N org, B) em Standard Methods of Analysis (2003)).

O sulfato de amónio formado é destilado em meio fortemente alcalino. O destilado é recolhido numa solução de ácido bórico com indicador de vermelho de metilo e azul de metileno e, titulado com uma solução de ácido clorídrico de concentração conhecida.

O azoto nas plantas foi determinado seguindo metodologia analítica utilizada para a água residual. Assim, as folhas de plantas, previamente secas a peso constante, foram pesadas e enroladas em papel de filtro, procedeu-se à mineralização das amostras com adição de ácido sulfúrico e catalisador. Em paralelo fez-se um branco em que se mineralizou igual quantidade de papel de filtro utilizada para guardar as amostras.

#### Determinação de nitrito

O método baseia-se na formação de uma solução de cor púrpura avermelhada “*azo dye*”, devida à reacção do nitrito presente, a pH entre 2 a 2,5, com o ácido sulfanílico e N-(1-Naftil)-etilenodiamina dihidrocloretada (NED). A concentração de nitrito é determinada por recurso a uma curva de calibração, a absorvância da cor produzida é determinada a 540 nm, após 20 minutos de repouso para que se processe o desenvolvimento da cor (4500- $\text{NO}_2^-$ , B), Standard Methods of Analysis (2003).

#### Determinação de nitrato

O método utilizado foi o referido por Rodier (1989), método do salicilato de sódio. Este método baseia-se na formação de uma solução de cor amarela, resultante da reacção

do nitrato com o tartarato duplo de sódio e potássio, em presença de salicilato de sódio. Foi necessário proceder à eliminação de interferências de nitrito por adição de 1 ml de uma solução de sulfamato de sódio ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) a cada uma das amostras. A concentração de nitrato é determinada por recurso a uma curva de calibração com determinação da absorvância da cor produzida a 420 nm.

#### Determinação de cálcio e magnésio por cromatografia iónica

Os catiões presentes numa amostra de água fluem através de uma coluna catiónica com o auxílio de uma solução de ácido tartárico/ ácido dipicolínico (descrever isto tudo) denominada eluente. Os catiões presentes na amostra são separados com base na sua afinidade relativamente ao enchimento da coluna, sendo identificados com base no respectivo tempo de retenção por comparação com uma amostra padrão. A sua quantificação é efectuada medindo a área dos picos ou a sua altura dada pela condutividade eléctrica no detector.

Foi utilizado um Cromatografo iónico 761 compact IC e uma coluna Metrosep Cation 1-2, e pré coluna Metrosep RP2 Guard/3,5. O efluente utilizado era constituído por ácido tartárico (4 mM) e ácido dipicolínico (1 mM). O caudal do eluente foi de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , a quantidade de amostra utilizada foi de  $10 \text{ }\mu\text{L}$ .

#### Determinação de matéria seca

A determinação de matéria seca nas plantas fez-se através do método gravimétrico que se baseia na determinação da diferença de pesos de uma amostra, antes e depois de se submetida a secagem em estufa, a  $102^{\circ}\text{C}$ , até peso constante (Miller,1998).

As amostras de folhas foram colhidas, transportadas de imediato para o laboratório, pesadas e levadas a estufa até peso constante.



## Anexo V

### Influência da carga mássica de CQO- Evolução de pH e CE nos leitos C e D

A CE e o pH à entrada e saída dos leitos C e D encontram-se na Figura A.1. Não se observaram diferenças significativas devido ao tratamento do efluente em ZHA ( $p > 0,05$ ). A discussão sobre o seu comportamento, idêntica à dos leitos A e B, encontra-se em 4.1

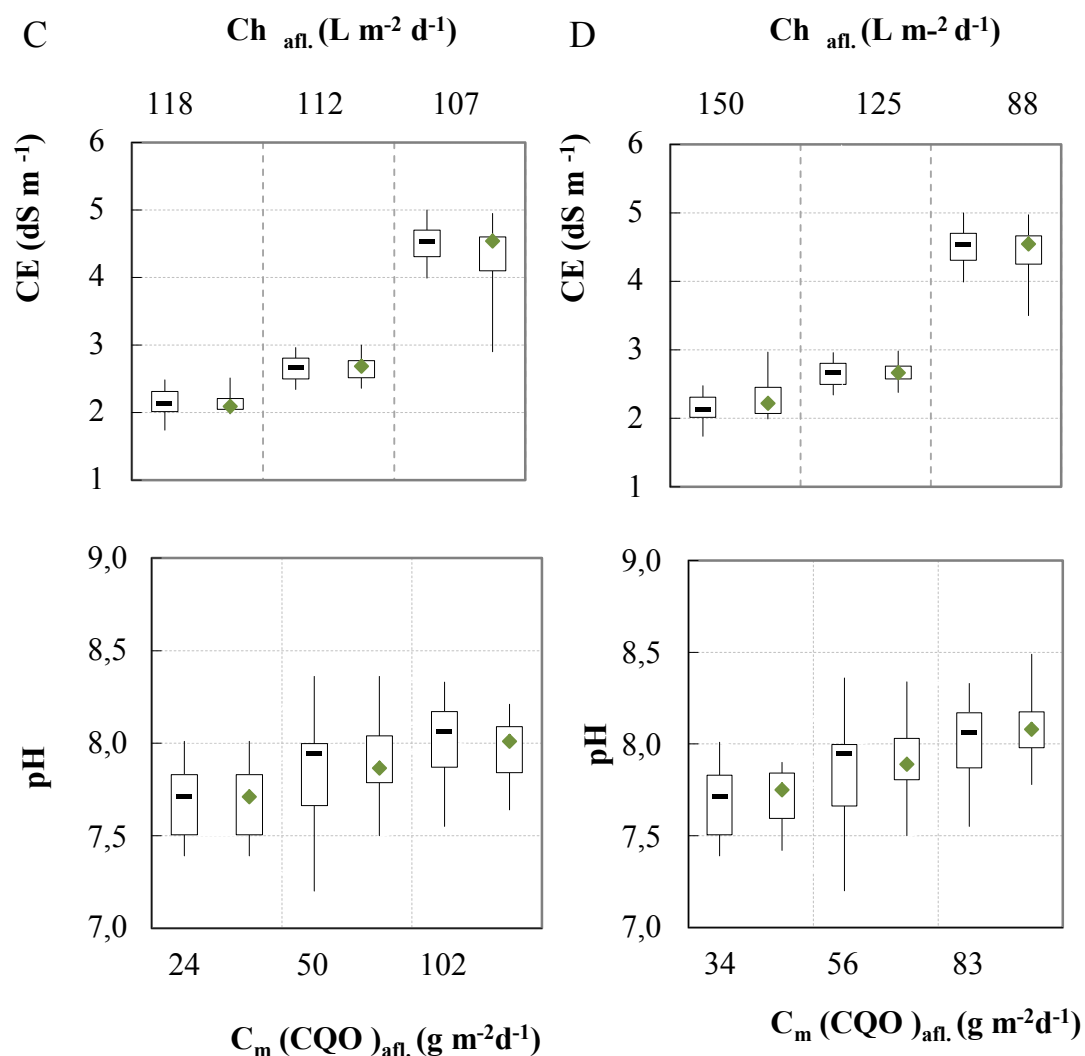


Figura A 1 - Variação da CE, pH e carga mássica de CQO e da Ch. com CQO de (a)<sup>5</sup>- 250 mg L<sup>-1</sup>, (b) 500 mg L<sup>-1</sup>, (c) 1000 mg L<sup>-1</sup>. A alimentação foi efectuada em regime pulsado, 6 ciclos d<sup>-1</sup>, 5 L

de efluente ( ) e efluente (◆) dos leitos C e D, em função da carga mássica de CQO. Os leitos C e D foram alimentados com efluente de suinicultura de 1000 mg L<sup>-1</sup>. A alimentação foi efectuada uma hora. TI de 60%.

<sup>5</sup> (a), (b) e (c) – teor médio de CQO.

## Anexo VI

### Influência da carga mássica de azoto-- Evolução de pH e CE nos leitos C e D

O pH e a CE de entrada e saída nos leitos C e D encontram-se na Figura A.2.

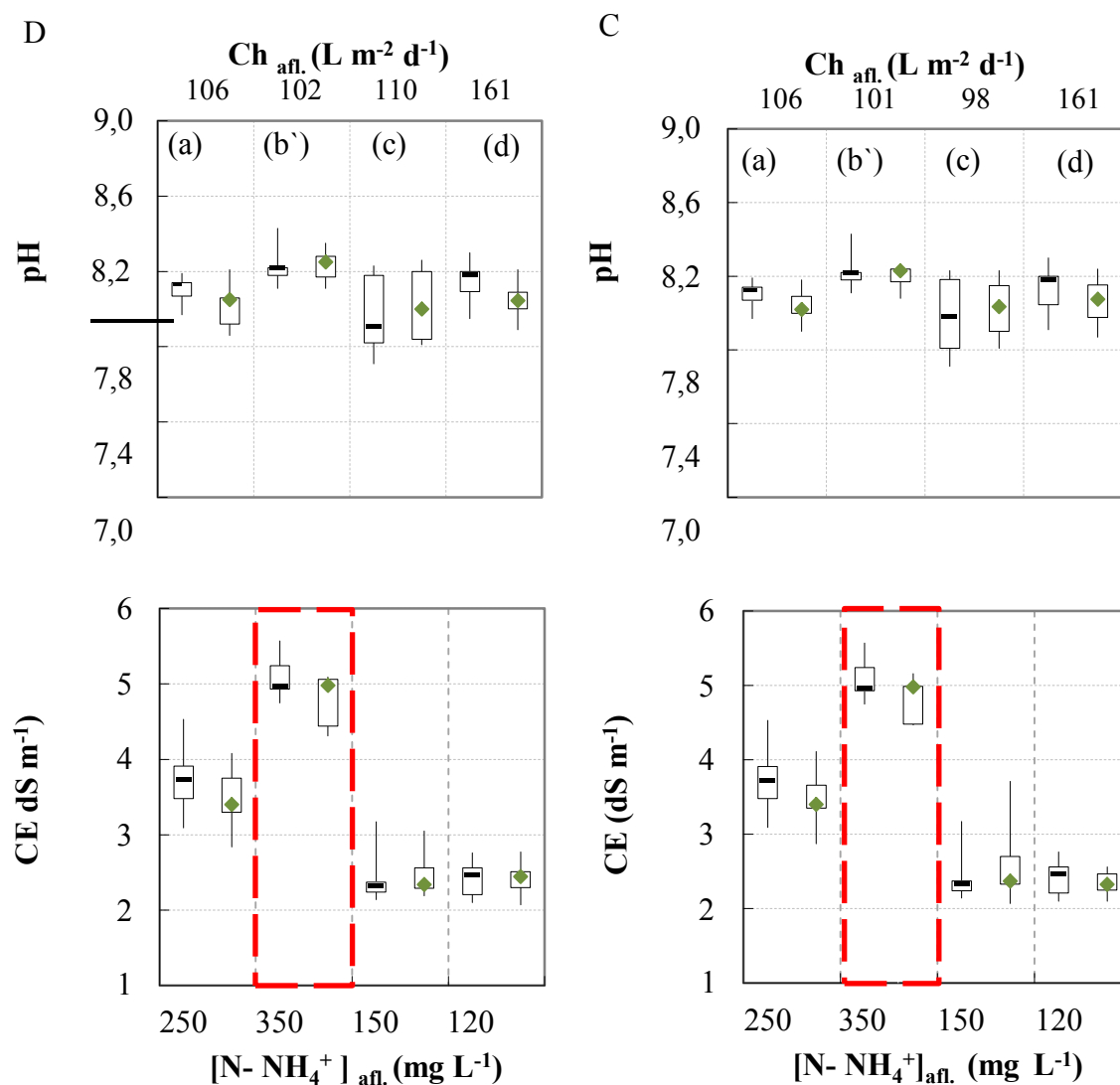


Figura A 2 - Variação do pH e CE nos leitos C e D, alimentados em inundação de 60%.

aflluente ( ) e efluente (◆), em função  $[N-NH_4^+]$  e da carga mássica de azoto, 6 ciclos  $d^{-1}$ , 5  $h^{-1}$  durante uma hora. T

O pH tal como referido em 3.3.1 era ligeiramente alcalino e não se alterou no decurso dos ensaios ( $p > 0,05$ ). A CE do afluente variou de 2,2 a 6,3  $dS m^{-1}$  mantendo-se praticamente inalterável na saída ( $p > 0,05$ ). A discussão destes parâmetros está feita em 3.3.1 para os leitos C e D.